



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Off nl gungsschrift**  
⑩ **DE 100 42 293 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**G 03 F 7/09**  
B 41 C 1/10  
B 41 F 7/02  
B 41 N 1/14  
B 41 C 1/00  
B 41 C 1/055

②① Aktenzeichen: 100 42 293.4  
②② Anmeldetag: 29. 8. 2000  
④③ Offenlegungstag: 8. 3. 2001

**DE 100 42 293 A 1**

③⑩ Unionspriorität:  
387116 31. 08. 1999 US  
⑦① Anmelder:  
Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US  
⑦④ Vertreter:  
WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und  
Rechtsanwälte, 81541 München

⑦② Erfinder:  
Felming, James C., Webster, N.Y., US; Leon, Jeffrey  
W., Rochester, N.Y., US; Stegman, David A.,  
Churchville, N.Y., US; Williams, Kevin W.,  
Rochester, N.Y., US

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Auf thermischem Wege veränderbare Zusammensetzung sowie Bildaufzeichnungselement mit einem Gehalt an einem kationischen IR-Farbstoff sowie Verfahren zur Bildaufzeichnung und zum Drucken
- ⑤⑦ Beschrieben wird ein Bildaufzeichnungselement, wie z. B. eine negativ-arbeitende Druckplatte oder ein Druckzylinder, die hergestellt werden können mit einer hydrophilen Bildaufzeichnungsschicht aus einem wärmeempfindlichen hydrophilen Polymer mit ionischen Resten und einem für infrarote Strahlung empfindlichen Farbstoff mit mehreren quaternären Ammoniumgruppen. Das wärmeempfindliche Polymer und der IR-Farbstoff können in Wasser oder in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln verwendet werden, um Bildaufzeichnungs-Zusammensetzungen zu erzeugen, die stark wärmeempfindlich sind. In dem Bildaufzeichnungselement reagiert das Polymer unter Erzeugung einer erhöhten Hydrophobizität in Bereichen, die bestrahlt wurden, wodurch Wärme erzeugt wird. Beispielsweise kann Wärme erzeugt werden durch eine Laser-Bestrahlung im IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Das wärmeempfindliche Polymer wird als ein Polymer bezeichnet, das durch Einwirkung von Wärme "veränderbar" ist und ein lithographisches Bild ohne Naß-Entwicklung erzeugt.

**DE 100 42 293 A 1**

erhöhten Dauerhaftigkeit der Bildaufzeichnungselemente. In anderen und bevorzugten Fällen werden die Polymeren als Folge der Aufbringung auf einen Träger und durch Härten quervernetzt.

Positiv geladene Polymere, wie z. B. Organoonium-Polymere, die in der Praxis dieser Erfindung bevorzugt verwendet werden, werden in typischer Weise aus Wasser und Methanol aufgetragen, d. h. Lösungsmitteln, die diese in Wasser löslichen polymeren Salze leicht lösen.

Die organischen, für infrarote Strahlung sensitiven aromatischen Farbstoffe ("IR-Farbstoffe"), die im Rahmen dieser Erfindung verwendet werden, sind für thermische Bildaufzeichnungselemente wünschenswerte Sensibilisierungsmittel, da sie ausgewählt werden können derart, daß sie eine maximale Absorption bei der Arbeits-Wellenlänge eines Lasers oder Laser-Platesetter haben (im allgemeinen 700 nm oder mehr). Überdies können sie in einem gelösten Zustand (d. h. molekular dispergiert) aufgetragen werden. Wasser und alkoholische Lösungsmittel, die zur Lösung der positiv geladenen Polymeren verwendet werden, lösen ebenfalls die organischen IR-Farbstoffe aufgrund von mehreren quaternären Ammoniumgruppen am Farbstoff-Molekül. Dies bedeutet, daß homogene Beschichtungszusammensetzungen für jeden beliebigen Typ eines Trägers eines Bildaufzeichnungselementes möglich sind, einschließlich für Aluminiumträger. Ferner wurden keine nachteiligen Effekte beobachtet, die normalerweise auftreten und hervorgerufen werden durch Reaktion der Polymeren mit den IR-Farbstoffen.

Die Bildaufzeichnungselemente der Erfindung weisen einen Träger auf sowie eine oder mehrere Schichten hierauf, die eine getrocknete wärmeempfindliche Zusammensetzung enthalten. Der Träger kann aus irgendeinem beliebigen selbsttragenden Material bestehen, wozu gehören polymere Filme, Glas, keramische Materialien, Cellulosematerialien (einschließlich Papier), Metall oder bekannte Lamine. Die Dicke des Trägers kann verschieden sein. In den meisten Anwendungsfällen sollte die Dicke ausreichen, um dem Abrieb oder der Beanspruchung des Druckprozesses zu widerstehen und dünn genug sein, damit der Träger um eine Druckform gewickelt werden kann. Im Falle einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Polyesterträger verwendet, der beispielsweise hergestellt werden kann aus Polyethylenterephthalat oder Polyethylnaphthalat mit einer Dicke von 100 bis 310 µm. Im Falle einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden Aluminiumfolien oder Aluminiumblätter verwendet, die eine Dicke von 100 bis 600 µm haben. Der Träger sollte unter den Gebrauchsbedingungen resistent gegenüber Dimensionsveränderungen sein.

Der Träger kann auch ein zylindrischer Träger sein und zur Herstellung von Druckzylindern für Druckpressen geeignet sein, wie auch zur Herstellung von Drucktrommeln. Die Verwendung von derartigen Trägern zur Herstellung von zylindrischen Bildaufzeichnungselementen wird beispielsweise beschrieben in der US-A-5 713 287. Die wärmeempfindliche Polymer-Zusammensetzung kann durch Beschichtung aufgetragen werden oder kann direkt auf die zylindrische Oberfläche aufgesprüht werden, die ein integraler Teil der Druckpresse ist.

Der Träger kann mit einer oder mehreren der Haftung verbessernden Schichten beschichtet werden, um die Adhäsion der Schichten auf dem Träger zu verbessern. Zu Beispielen von Materialien für die Ausbildung von die Haftung verbessernden Schichten gehören beispielweise Gelatine und andere natürlich vorkommende und synthetische hydrophile Kolloide und Vinylpolymere, wie z. B. Vinylidenchloridcopolymere, die für derartige Zwecke aus der photographischen Industrie bekannt sind, ferner Vinylphosphonsäurepolymere, Sol-Gel-Materialien, wie z. B. solche, die hergestellt werden aus Alkoxysilanen, einschließlich Glycidoxypolytriethoxysilan und Aminopropyltriethoxysilan, funktionelle Epoxy-polymere und verschiedene keramische Materialien.

Die Rückseite des Trägers kann mit antistatischen Mitteln beschichtet sein und/oder Gleitschichten oder Mattierungsschichten, um die Handhabung und den "Griff" des Bildaufzeichnungselementes zu verbessern.

Die Bildaufzeichnungselemente haben jedoch vorzugsweise lediglich eine Schicht auf dem Träger, d. h. eine wärmeempfindliche Oberflächenschicht, die für die Bildaufzeichnung erforderlich ist. Diese hydrophile Schicht wird hergestellt aus einer Zusammensetzung dieser Erfindung und enthält ein oder mehrere wärmeempfindliche geladene Polymere und einen aromatischen IR-Farbstoff als Material für die photothermische Umwandlung. Aufgrund des oder der besonderen verwendeten Polymeren in der Bildaufzeichnungsschicht werden die exponierten Bereiche, d. h. die Bereiche mit der Bildaufzeichnung, hydrophober gemacht. Die nicht-exponierten Bereiche bleiben in Natur hydrophil.

In der wärmeempfindlichen Bildaufzeichnungsschicht des Bildaufzeichnungselementes sind lediglich das eine oder mehrere aufgeladene Polymere und einer oder mehrere aromatische IR-Farbstoffe für die Bildaufzeichnung wesentlich. Die geladenen Polymeren bestehen ganz allgemein aus wiederkehrenden Einheiten, von denen mindestens 20 Mol-% ionische Gruppen aufweisen. Vorzugsweise enthalten mindestens 30 Mol-% der wiederkehrenden Einheiten ionische Gruppen. Dies bedeutet, daß ein jedes dieser Polymeren eine Netto-Ladung aufweist, die durch diese ionischen Gruppen erzeugt wird. Vorzugsweise sind die ionischen Gruppen kationische Gruppen.

Die geladenen Polymeren (Ionomeren), die für die Praxis dieser Erfindung geeignet sind, können solche aus drei breiten Klassen von Materialien sein:

- I) quervernetzte oder nicht-quervernetzte Vinylpolymere mit wiederkehrenden Einheiten mit positiv geladenen N-alkylierten aromatischen heterocyclischen Seitengruppen,
- II) quervernetzte oder nicht-quervernetzte Polymere mit wiederkehrenden Organooniumgruppen, und
- III) Polymere mit einer Thiosulfat (Bunte-Salz) Seitengruppe.

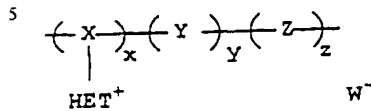
Im folgenden werden diese Polymerklassen näher beschrieben. Die Bildaufzeichnungsschicht kann Mischungen von Polymeren aus diesen Klassen enthalten oder eine Mischung von einem oder mehreren Polymeren von zwei oder mehr Klassen. Die Polymeren der Klasse II sind die bevorzugt verwendeten Polymeren.

#### Polymere der Klasse I

Die Polymeren der Klasse I haben im allgemeinen ein Molekulargewicht von mindestens 1000 und können aus einer Vielzahl von hydrophilen Vinylhomopolymeren und -copolymeren bestehen mit den erforderlichen positiv geladenen Gruppen. Sie lassen sich herstellen von ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Monomeren unter Verwendung üb-

setzung eines Vorläufer-Polymeren mit unalkylierte Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Einheiten mit einem geeigneten Alkylierungsmittel, wie z. B. einem Alkylsulfonatester, Alkylhalogenid oder anderen Verbindungen, die für den Fachmann leicht erkennbar sind, unter Anwendung von bekannten Verfahren und Bedingungen.

Bevorzugte Polymere der Klasse I lassen sich durch die folgende Struktur II darstellen:



II

worin X steht für wiederkehrende Einheiten, an die N-alkylierte, Stickstoff enthaltende aromatische heterocyclische Gruppen (dargestellt durch HET<sup>+</sup>) gebunden sind. Y steht für wiederkehrende Einheiten, die sich ableiten von ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Monomeren, die gegebenenfalls aktive Zentren für eine Quervernetzung liefern können unter Verwendung beliebiger der verschiedenen bekannten Quervernetzungsmechanismen (wie unten beschrieben), und Z steht für die wiederkehrenden Einheiten, die sich von beliebigen zusätzlichen ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Monomeren ableiten. Die verschiedenen wiederkehrenden Einheiten liegen in geeigneten Mengen vor, wie durch X dargestellt, das für 20 bis 100 Mol-% steht, während Y für 0 bis 20 Mol-% steht und Z für 0 bis 80 Mol-%. Vorzugsweise steht X für 30 bis 98 Mol-%, Y für 2 bis 10 Mol-% und Z für 0 bis 68 Mol-%.

Eine Quervernetzung der Polymeren kann in verschiedener Weise durchgeführt werden. Es gibt zahlreiche Monomere und Methoden zur Quervernetzung, die allgemein bekannt sind. Zu einigen repräsentativen Quervernetzungs-Verfahren gehören:

- a) die Umsetzung von Amin- oder Carboxylsäure- oder anderen Lewis-Basen-Einheiten mit Diepoxid-Quervernetzern,
- b) die Umsetzung einer Epoxid-Einheit innerhalb des Polymeren mit difunktionellen Aminen, Carboxylsäuren oder anderen difunktionellen Lewis-Basen-Einheiten,
- c) die durch Bestrahlung oder durch Radikale initiierte Quervernetzung von Doppelbindungen enthaltenden Einheiten, wie z. B. Acrylaten, Methacrylaten, Cinnamaten oder Vinylgruppen,
- d) die Umsetzung von mehrwertigen Metallsalzen mit verbindenden (ligating) Gruppen innerhalb des Polymeren (die Umsetzung von Zinksalzen mit Carboxylsäure enthaltenden Polymeren ist ein Beispiel),
- e) die Verwendung von quervernetzenden Monomeren, die über die Knoevenagel-Kondensationsreaktion reagieren, wie z. B. (2-Acetoacetoxy)ethylacrylat und -methacrylat,
- f) die Umsetzung von Amin-, Thiol- oder Carboxylsäuregruppen mit einer Divinylverbindung (wie z. B. Bis(vinylsulfonyl)-methan) über eine Michael-Additionsreaktion,
- g) die Umsetzung von Carboxylsäureeinheiten mit Quervernetzern mit mehreren Aziridineinheiten,
- h) die Umsetzung von Quervernetzern mit mehreren Isocyanateinheiten mit Amingruppen, Thiolgruppen oder Alkoholgruppen innerhalb des Polymeren,
- i) die Quervernetzung nach Mechanismen, wozu die Formation von Zwischenketten-Sol-Gel-Bindungen gehört [wie z. B. die Verwendung des 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylatmonomeren],
- j) die oxidative Quervernetzung unter Verwendung eines zugesetzten Radikal-Initiators (wie z. B. eines Peroxides oder eines Hydroperoxides),
- k) eine autooxidative Quervernetzung, wie sie beispielsweise angewandt wird im Falle von Alkydharzen,
- l) eine Schwefel-Vulkanisierung, und
- m) Verfahren unter Einschluß einer ionisierenden Strahlung.

Monomere mit quervernetzenden Gruppen oder aktiven quervernetzenden Zentren oder Gruppen, die dienen können als Bindungspunkte für Quervernetzungs-Additive, wie z. B. Epoxide, können mit den anderen Monomeren wie oben notiert copolymerisiert werden. Zu solchen Monomeren gehören beispielsweise 3-(Trimethoxysilyl)-propylacrylat oder -methacrylat, Cinnamoylacrylat oder -methacrylat, N-Methoxymethylmethacrylamid, N-Aminopropylacrylamidhydrochlorid, Acryl- oder Methacrylsäure und Hydroxyethylmethacrylat.

Zu zusätzlichen Monomeren, welche die wiederkehrenden Einheiten liefern, die in der Struktur II durch "Z" dargestellt werden, gehören beliebige geeignete hydrophile oder oliophile ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Monomere, welche der hydrophilen Bildaufzeichnungsschicht die erwünschten physikalischen Eigenschaften oder Druckeigenschaften vermitteln. Zu solchen Monomeren gehören beispielsweise Acrylate, Methacrylate, Isopren, Acrylonitril, Styrol und Styrolerivate, Acrylamide, Methacrylamide, Acryl- oder Methacrylsäure und Vinylhalogenide.

Repräsentative Polymere der Klasse I sind die im folgenden angegebenen Polymeren 1 und 3-6. Auch können Mischungen von diesen Polymeren verwendet werden. Das Polymer 2 unten ist ein Vorläufer eines geeigneten Polymeren der Klasse I.

#### Polymere der Klasse II

Die Polymeren der Klasse II weisen im allgemeinen ein Molekulargewicht von mindestens 1000 auf. Sie können bestehen aus einer breiten Vielzahl von Vinyl- oder Nicht-Vinylhomopolymeren und -copolymeren.

Zu Nicht-Vinylpolymeren der Klasse II gehören beispielsweise Polyester, Polyamide, Polyamidester, Polyarylenoxide und Derivate hiervon, Polyurethane, Polyxylylene und Derivate hiervon, Sol-Gele auf Siliciumbasis (Solsesquioxane), Polyamidoamine, Polyimide, Polysulfone, Polysiloxane, Polyether, Poly(etherketone), Poly(phenylsulfid)ionomere, Polysulfide und Polybenzimidazole. Vorzugsweise sind derartige Nicht-Vinylpolymere Sol-Gele auf Siliciumbasis, Po-

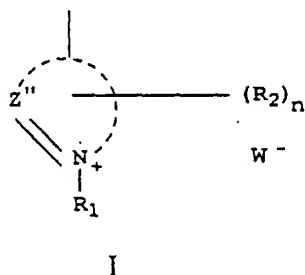
licher bekannter Polymerisationsverfahren. Vorzugsweise sind die Polymeren Copolymere, die hergestellt werden aus zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Monomeren, wovon mindestens eines die erwünschte positiv geladene Seitengruppe aufweist und wobei ein anderes Monomer andere Eigenschaften aufweist, wie z. B. Quervernetzungscentren aufweist und möglicherweise eine Adhäsion gegenüber dem Träger. Verfahren und Reaktionskomponenten, die zur Herstellung dieser Polymeren benötigt werden, sind allgemein bekannt. Mit den hier gemachten zusätzli-

chen Angaben können die bekannten Polymer-Reaktionskomponenten und Bedingungen von einem Fachmann so modifiziert werden, daß eine geeignete kationische Gruppe eingeführt werden kann.

Das Vorhandensein einer kationischen Gruppe bewirkt ganz offensichtlich oder erleichtert mindestens die "Veränderung" der Bildaufzeichnungsschicht von hydrophil nach hydrophob in den Bereichen, die Wärme exponiert wurden, wenn die kationische Gruppe mit ihrem Gegenion reagiert. Das Ergebnis ist ein Ladungsverlust. Derartige Reaktionen laufen leichter ab, wenn das Anion nukleophiler ist und/oder basischer. Beispielsweise ist ein Acetatanion in typischer Weise reaktiver als ein Chloridanion. Durch Veränderung der chemischen Natur des Anions läßt sich die Reaktivität des wärmeempfindlichen Polymeren modifizieren, unter Erzeugung einer optimalen Bildauflösung für einen gegebenen Satz von Bedingungen (z. B. Laser-Hardware und Energie sowie Druckpressenerfordernisse) in Balance mit einer ausreichenden Lebensdauer. Zu geeigneten Anionen gehören die Halogenide, Carboxylate, Sulfate, Borate und Sulfonate. Zu repräsentativen Anionen gehören beispielsweise Chlorid, Bromid, Fluorid, Acetat, Tetrafluorborat, Formiat, Sulfat, p-Toluolsulfonat und andere, die für den Fachmann leicht erkennbar sind. Die Halogenide und Carboxylate werden bevorzugt verwendet.

Die aromatische kationische Gruppe liegt in einer ausreichenden Menge von wiederkehrenden Einheiten des Polymeren vor, so daß die durch Wärme aktivierte Reaktion wie oben beschrieben, zu der erwünschten Hydrophobizität der ein Bild aufweisenden Druckschicht führt. Die Gruppen können an die Hauptkette des Polymeren gebunden sein oder an ein oder mehrere Seitenketten eines polymeren Netzwerks oder sowohl an die Hauptkette als auch an die Seitenketten. Die aromatischen Gruppen enthalten im allgemeinen 5 bis 10 Kohlenstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und/oder Sauerstoffatome im Ring, wobei mindestens ein Atom ein positiv geladenes Stickstoffatom ist, an das eine verzweigt-kettige oder unverzweigte substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe gebunden ist. Dies bedeutet, daß die wiederkehrenden Einheiten mit der aromatischen heterocyclischen Gruppe durch die Struktur I dargestellt werden können:

#### — Polymer-Hauptkette —



Im Falle dieser Struktur steht  $R_1$  für eine verzweigte oder unverzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, t-Butyl, Hexyl, Methoxymethyl, Benzyl, Neopentyl und Dodecyl). Vorzugsweise ist  $R_1$  eine substituierte oder unsubstituierte, verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und meisten bevorzugt steht  $R_1$  für eine substituierte oder unsubstituierte Methylgruppe.

$R_2$  kann eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe sein (wie oben definiert, und zusätzlich eine Cyanoalkylgruppe, eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Alkoxyalkylgruppe), eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (wie z. B. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Oxymethylmethoxy, n-Propoxy und Butoxy), eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen im Ring (wie z. B. Phenyl, Naphthyl, Anthryl, p-Methoxyphenyl, Xylol und Alkoxy-carbonylphenyl), ein Halogenatom (wie z. B. ein Chlor- oder Bromatom), eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen im Ring (wie z. B. Cyclopentyl, Cyclohexyl und 4-Methylcyclohexyl) oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe mit 5 bis 8 Atomen im Ring, einschließlich mindestens eines Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoffatoms im Ring (wie z. B. Pyridyl, Pyridinyl, Tetrahydrofuranyl und Tetrahydropyranyl). Vorzugsweise steht  $R_2$  für eine substituierte oder unsubstituierte Methyl- oder Ethylgruppe.

$Z''$  steht für die Kohlenstoffatome und beliebige zusätzliche Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome, die erforderlich sind, um den 5- bis 10-gliedrigen aromatischen N-heterocyclischen Ring zu vervollständigen, der an die Hauptkette des Polymeren gebunden ist. Dies bedeutet, daß der Ring zwei oder mehr Stickstoffatome aufweisen kann (z. B. N-alkylierte Diazinium- oder Imidazoliumgruppen), oder der Ring kann aus einem N-alkylierten, Stickstoff enthaltenden kondensierten Ringsystem bestehen, wozu beispielsweise gehören Pyridinium, Chinolinium, Isochinolinium, Acridinium, Phenanthradinium und andere, die für den Fachmann leicht erkennbar sind.

$W^-$  ist ein geeignetes Anion, wie oben beschrieben. Vorzugsweise besteht das Anion aus einem Acetat- oder Chloridanion.

In Struktur I steht  $n$  für 0 bis 6 und vorzugsweise 0 oder 1. Am meisten bevorzugt steht  $n$  für 0.

Der aromatische heterocyclische Ring kann an die Polymerhauptkette (polymeric backbone) in jeder Position des Ringes gebunden sein. Vorzugsweise befinden sich 5 oder 6 Atome im Ring, wovon 1 oder 2 Atome Stickstoffatome sind. Dies bedeutet, daß die N-alkylierte, Stickstoff enthaltende aromatische Gruppe vorzugsweise eine Imidazoliumgruppe oder Pyridiniumgruppe ist und in besonders bevorzugter Weise eine Imidazoliumgruppe.

Die wiederkehrenden Einheiten mit dem kationischen aromatischen Heterocyclus können erzeugt werden durch Um-

lyaryleneoxide, Poly(Phenylensulfid)ionomere oder Polyxylylene und in besonders bevorzugter Weise sind sie Poly(phenylensulfid)ionomere. Verfahren und Reaktionskomponenten, die zur Herstellung dieser Typen von Polymeren benötigt werden, sind allgemein bekannt. Mit der zusätzlichen hier vermittelten Lehre können die bekannten Polymer-Reaktionskomponenten und Bedingungen durch einen Fachmann modifiziert werden, um einen geeigneten kationischen Organooniumrest einzuführen oder anzubinden.

Sol-Gele auf Siliciumbasis, die für diese Erfindung geeignet sind, lassen sich herstellen als eine quervernetzte Polymermatrix, die ein Siliciumkolloid enthält, das sich ableitet von Di-, Tri- oder Tetraalkoxysilanen. Diese Kolloide lassen sich herstellen nach Verfahren, die bekannt sind aus den US-A-2 244 325, 2 574 902 und 2 597 872. Stabile Dispersionen von derartigen Kolloiden sind auch im Handel erhältlich, u. a. von der Firma DuPont Company. Ein bevorzugtes Sol-Gel verwendet N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammoniumacetat sowohl als Quervernetzungsmittel als auch als die Polymerschicht erzeugendes Material.

Die Gegenwart eines Organooniumrestes, der chemisch in das Polymer eingeführt ist, bewirkt offensichtlich oder erleichtert die "Veränderung" der Bildaufzeichnungsschicht von hydrophil in oliophil in den exponierten Bereichen bei Exponierung mit Energie, die Wärme liefert oder erzeugt, wenn der kationische Rest mit seinem Gegenion reagiert. Das Endergebnis ist ein Verlust an Ladung. Derartige Reaktionen erfolgen leichter, wenn das Anion des Organooniumrestes nukleophiler ist und/oder basischer, wie es oben für die Polymeren der Klasse I beschrieben wurde.

Der Organooniumrest innerhalb des Polymeren kann ausgewählt werden aus einem trisubstituierten Schwefelrest (Organosulfonium), einem tetrasubstituierten Stickstoffrest (Organoammonium) oder einem tetrasubstituierten Phosphorrest (Organophosphonium). Die tetrasubstituierten Stickstoffreste (Organoammonium) werden bevorzugt eingesetzt. Dieser Rest kann chemisch an die Polymerkette gebunden werden (d. h. abstehend) oder in die Kette eingeführt werden, gemeinsam mit dem geeigneten Gegenion. In jeder Ausführungsform ist der Organooniumrest in ausreichend wiederkehrenden Einheiten des Polymeren vorhanden (mindestens 20 Mol-%), so daß die oben beschriebene wärmeaktivierte Reaktion stattfinden kann unter Erzeugung der erwünschten Hydrophobizität der Bildaufzeichnungsschicht. Wenn chemisch als abstehende Gruppe gebunden, so kann der Organooniumrest längs einer Hauptkette des Polymeren gebunden sein oder an ein oder mehrere Seitenketten oder Zweige eines polymeren Netzwerkes oder an beide. Bei einer chemischen Einführung in die Polymerkette kann der Rest vorliegen in entweder cyclischer oder acyclischer Form und er kann ebenfalls einen Verzweigungspunkt in einem polymeren Netzwerk bilden. Vorzugsweise liegt der Organooniumrest in Form einer abstehenden Gruppe längs der Polymer-Hauptkette vor. Abstehende Organooniumreste können chemisch an die Polymerkette nach der Polymerformation gebunden werden oder funktionelle Gruppen am Polymer können in die Organooniumreste unter Anwendung bekannter chemischer Methoden überführt werden. Beispielsweise können abstehende quaternäre Ammoniumgruppen an einer Polymerkette vorgesehen werden durch die Verdrängung einer Funktionalität einer "abgehenden Gruppe" (wie z. B. einem Halogenatom) durch ein tertiäres Amin-Nukleophil. Alternativ kann die Organooniumgruppe an einem Monomer vorliegen, das dann polymerisiert wird oder umgewandelt wird durch Alkylierung einer neutralen Heteroatomeinheit (trivalente Stickstoff- oder Phosphorgruppe oder divalente Schwefelgruppe), die bereits in dem Polymer vorliegt.

Der Organooniumrest ist substituiert, um eine positive Ladung zu erzeugen. Jeder Substituent muß mindestens ein Kohlenstoffatom aufweisen, das direkt an das Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphoratom des Organooniumrestes gebunden ist. Zu geeigneten Substituenten gehören beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 7 Kohlenstoffatomen (wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, t-Butyl, Hexyl, Methoxyethyl, Isopropoxymethyl), substituierte oder unsubstituierte Arylgruppen (Phenyl, Naphthyl, p-Methylphenyl, m-Methoxyphenyl, p-Chlorophenyl, p-Methylthiophenyl, p-N,N-Dimethylaminophenyl, Xylyl, Methoxycarbylphenyl und Cyanophenyl) und substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen im carbocyclischen Ring (wie z. B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl und 3-Methylcyclohexyl). Andere geeignete Substituenten sind für den Fachmann leicht erkennbar. Ferner kann jede beliebige Kombination der ausdrücklich beschriebenen Substituenten geeignet sein.

Die Organooniumreste weisen beliebige Anionen auf, wie sie oben für die Polymeren der Klasse I beschrieben wurden. Halogenid-Anionen und Carboxylat-Anionen werden bevorzugt eingesetzt.

Repräsentative Nicht-Vinylpolymere der Klasse II sind die im folgenden angegebenen Polymeren 7-8 und 10. Auch können Mischungen von diesen Polymeren verwendet werden. Das Polymer 9 ist ein Vorläufer für das Polymer 10.

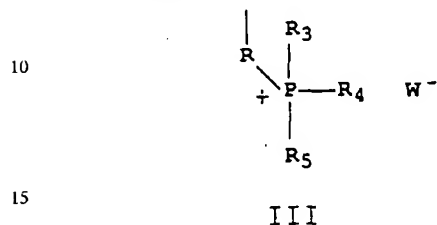
Zusätzlich können in der Praxis dieser Erfindung Vinylpolymere der Klasse II verwendet werden. Wie die Nicht-Vinylpolymeren sind solche wärmeempfindlichen Polymeren aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten mit einer oder mehreren Typen von Organooniumgruppen. Beispielsweise kann ein solches Polymer wiederkehrende Einheiten mit sowohl Organoammoniumgruppen wie auch Organosulfoniumgruppen aufweisen. Es ist ferner nicht erforderlich, daß sämtliche der Organooniumgruppen die gleichen Alkylsubstituenten aufweisen. Beispielsweise kann ein Polymer wiederkehrende Einheiten mit mehr als einem Typ von einer Organoammoniumgruppe aufweisen. Geeignete Anionen in diesen Polymeren sind die gleichen, wie sie oben für die Nicht-Vinylpolymeren beschrieben wurden. Weiterhin sind Halogenid-Anionen und Carboxylat-Anionen die bevorzugten Anionen.

Die Organooniumgruppe liegt in ausreichend wiederkehrenden Einheiten des Polymeren vor, so daß die wärmeaktivierte Reaktion wie oben beschrieben ablaufen kann, um die erwünschte Hydrophobizität der ein Bild aufweisenden Druckschicht herbeizuführen. Die Gruppe kann längs einer Hauptkette des Polymeren gebunden sein oder an eine oder mehrere Zweige oder Seitenketten eines polymeren Netzwerkes oder an beide. Abstehende Gruppen können chemisch an die Polymer-Hauptkette gebunden werden nach der Polymerformation unter Anwendung bekannter chemischer Verfahren. Beispielsweise können abstehende Organoammonium-, Organophosphonium- oder Organosulfoniumgruppen an der Polymerkette erzeugt werden durch die nukleophile Verdrängung einer abstehenden abgehenden Gruppe (z. B. eines Halogens oder eines Sulfonatesters) an der Polymerkette durch ein trivalentes Amin-, divalentes Schwefel- oder trivalentes Phosphor-Nukleophil. Abstehende Oniumgruppen können ferner erzeugt werden durch Alkylierung der entsprechenden abstehenden neutralen Heteroatomgruppen (Stickstoff, Schwefel oder Phosphor) unter Verwendung beliebiger üblicherweise verwendeter Alkylierungsmittel, wie z. B. Alkylsulfonateestern oder Alkylhalogeniden. Alternativ kann

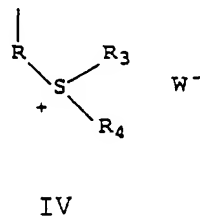
ein Monomer-Vorläufer mit der erwünschten Organoammonium-, Organophosphonium- oder Organosulfoniumgruppe polymerisiert werden, unter Erzeugung des erwünschten Polymeren.

Die Organoammonium-, Organophosphonium- oder Organosulfoniumgruppe in dem Vinylpolymeren liefert die erwünschte positive Ladung. Ganz allgemein können bevorzugte absteigende Organooniumgruppen durch die folgenden Strukturen III, IV und V veranschaulicht werden:

- Polymer-Hauptkette -



- Polymer-Hauptkette -



- Polymer-Hauptkette -



30 worin R steht für eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, die in der Kette ferner ein oder mehrere Oxy-, Thio-, Carbonyl-, Amido- oder Alkoxy-carbonylgruppen aufweisen kann (wie z. B. Methylen, Ethylen, Isopropylen, Methylenphenylen, Methylenoxymethylen, n-Butylen und Hexylen), eine substituierte oder unsubstituierte Arylengruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Ring (wie z. B. Phenyl, Naphthyl, Xylylen und 3-Methoxyphenyl) oder eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylengruppe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen im Ring (z. B. 1,4-Cyclohexylen und 3-Methyl-1,4-cyclohexylen). Weiterhin kann R stehen für eine Kombination von zwei oder mehr der definierten substituierten oder unsubstituierten Alkylen-, Arylen- und Cycloalkylengruppen.

35 Vorzugsweise steht R für eine substituierte oder unsubstituierte Ethylenoxycarbonyl- oder Phenylmethylenengruppe. Andere geeignete Gruppen ergeben sich für den Fachmann.

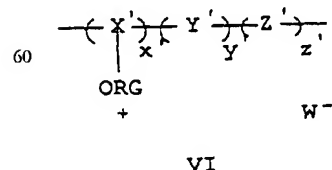
R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> stehen unabhängig voneinander für jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, t-Butyl, Hexyl, Hydroxymethyl, Methoxymethyl, Benzyl, Methylencarboalkoxy und Cyanoalkyl), eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im carbocyclischen Ring (z. B. Phenyl, Naphthyl, Xyl, p-Methoxyphenyl, p-Methylphenyl, m-Methoxyphenyl, p-Chlorophenyl, p-Methylthiophenyl, p-N,N-Dimethylaminophenyl, Methoxycarbonylphenyl und Cyanophenyl) oder eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen im carbocyclischen Ring (z. B. 1,3- oder 1,4-Cyclohexyl). Alternativ können beliebige zwei von R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> zusammen einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Ring bilden, und zwar mit dem geladenen Phosphor-, Schwefel- oder Stickstoffatom, wobei der Ring 4 bis 8 Kohlenstoff-, Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel- oder Sauerstoffatome im Ring hat. Zu solchen heterocyclischen Ringen gehören beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Morpholinium-, Piperidinium- und Pyrrolidiniumgruppen im Falle der Struktur V. Andere geeignete Substituenten für diese verschiedenen Gruppen ergeben sich für den Fachmann ohne weiteres.

50 Vorzugsweise stehen R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander für substituierte oder unsubstituierte Methyl- oder Ethylgruppen.

W<sup>-</sup> steht für ein beliebiges geeignetes Anion, wie es für die Polymeren der Klasse I beschrieben wurde. Acetat und Chlorid sind bevorzugte Anionen.

Polymere, die quaternäre Ammoniumgruppen wie hier beschrieben aufweisen, sind die am meisten bevorzugten Vinylpolymeren der Klasse II.

Im Falle der bevorzugten Ausführungsformen lassen sich die Vinylpolymeren der Klasse II, die für die Praxis dieser Erfindung geeignet sind, durch die folgende Struktur VI darstellen:



65 worin X' steht für wiederkehrende Einheiten, an die die Organooniumgruppen ("ORG") gebunden sind, Y' steht für wiederkehrende Einheiten, die sich von ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Monomeren ableiten, die aktive Zentren für die Quervernetzung bilden, unter Verwendung beliebiger der verschiedenen bekannten Quervernetzungsmecha-

nismen (wie unten beschrieben) und Z' steht für wiederkehrende Einheiten, die sich von beliebigen zusätzlichen ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Monomeren ableiten. Die verschiedenen wiederkehrenden Einheiten liegen in geeigneten Mengen vor, wie sie dargestellt werden durch x', das steht für 20 bis 99 Mol-%, y', das steht 1 bis 20 Mol-% und z', das steht für 0 bis 79 Mol-%. Vorzugsweise steht x' für 30 bis 98 Mol-%, y' steht für 2 bis 10 Mol-% und z' steht für 0 bis 68 Mol-%.

Die Quervernetzung der Vinylpolymeren kann in gleicher Weise bewirkt werden, wie es für die Polymeren der Klasse I beschrieben wurde.

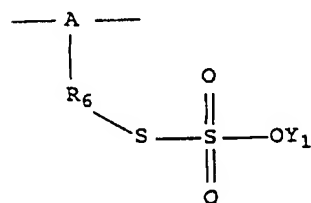
Zu zusätzlichen Monomeren, welche die zusätzlichen wiederkehrenden Einheiten liefern, die in Struktur VI durch Z' dargestellt werden, gehören beliebige geeignete hydrophile oder oliophile ethylenisch ungesättigte, polymerisierbare Monomere, welche die gewünschten physikalischen Eigenschaften oder Druckeigenschaften der Bildaufzeichnungsschicht herbeiführen. Zu derartigen Monomeren gehören beispielsweise Acrylate, Methacrylate, Acrylonitril, Isopren, Styrol und Styrolerivate, Acrylamide, Methacrylamide, Acryl- oder Methacrylsäure und Vinylhalogenide.

Zu repräsentativen Vinylpolymeren der Klasse II gehören die Polymeren 11–18, die im folgenden angegeben werden, wobei das Polymer 14 am meisten bevorzugt ist. Auch können Mischungen von beliebigen zwei oder mehr dieser Polymeren verwendet werden.

### Polymere der Klasse III

Ein jedes Polymer der Klasse III hat ein Molekulargewicht von mindestens 1000 und vorzugsweise mindestens 5000. Beispielsweise können die Polymeren Vinyl-Homopolymere oder -Copolymere sein, die hergestellt werden aus einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Monomeren, die miteinander reagieren unter Anwendung von bekannten Polymerisationstechniken- und Reaktionskomponenten. Alternativ können die Polymeren Additions-Homopolymere oder -Copolymere sein (z. B. Polyether), hergestellt aus einem oder mehreren heterocyclischen Monomeren, die miteinander reagieren unter Anwendung von bekannten Polymerisationstechniken und Reaktionskomponenten. Weiterhin können die Polymeren solche vom Kondensationstyp sein, wie z. B. Polyester, Polyimide, Polyamide oder Polyurethane, hergestellt nach bekannten Polymerisationstechniken und unter Verwendung bekannter Reaktionskomponenten. Unabhängig vom Typ des Polymeren weisen mindestens 20 Mol-% (vorzugsweise mindestens 30 Mol-%) der gesamten wiederkehrenden Einheiten im Polymer die erforderlichen durch Wärme aktivierbaren Thiosulfatgruppen auf.

Die Polymeren der Klasse III, die sich für die Praxis dieser Erfindung eignen, lassen sich durch die Struktur VII wiedergeben, worin die Thiosulfatgruppe (oder das Bunte-Salz) eine Seitengruppe ist:



VII

worin A eine Polymer-Hauptkette ist, R<sub>6</sub> eine divalente verbindende Gruppe und Y ein Wasserstoffatom oder ein Kation.

Zu polymeren Hauptketten (backbones) gehören beispielsweise Vinylpolymere, Polyether, Polyimide, Polyamide, Polyurethane und Polyester. Vorzugsweise steht die Polymer-Hauptkette für ein Vinylpolymer oder einen Polyether.

Zu geeigneten verbindenden Gruppen R<sub>6</sub> gehören solche der Formel -(COO)<sub>n</sub>(Z<sub>1</sub>)<sub>m</sub>-, worin n steht für 0 oder 1, m steht für 0 oder 1 und Z<sub>1</sub> ist eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (z. B. Methylen, Ethylen, n-Propylen, Isopropylen, Butylen, 2-Hydroxypropylen und 2-Hydroxy-4-azahexylen), die eine oder mehrere Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome in der Kette aufweisen kann, eine substituierte oder unsubstituierte Arylengruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen im aromatischen Ring (z. B. Phenyl, Naphthalen, Anthracen und Xylylen) oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylenalkylengruppe (oder Alkylenarylengruppe) mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Kette (z. B. p-Methylenphenyl, Phenylmethylen-phenyl, Biphenyl und Phenylisopropylphenyl). Zusätzlich kann R<sub>6</sub> für eine Alkylengruppe stehen, für eine Arylengruppe und eine Arylenalkylengruppe, wie oben für Z<sub>1</sub> definiert.

Vorzugsweise steht R<sub>6</sub> für eine Alkylengruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Arylengruppe mit 6 Kohlenstoffatomen im aromatischen Ring, eine Arylenalkylengruppe mit 7 oder 8 Kohlenstoffatomen in der Kette oder eine Gruppe der Formel -(COO)<sub>(1)</sub>m-, worin Z<sub>1</sub> steht für Methylen, Ethylen oder Phenyl. In besonders bevorzugter Weise steht R<sub>6</sub> für Phenyl, Methylen oder -COO-.

Y<sub>1</sub> steht für Wasserstoff, ein Ammoniumion oder ein Metallion (z. B. ein Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Cäsium-, Barium-, Zink- oder Lithiumion). Vorzugsweise steht Y<sub>1</sub> für Wasserstoff, ein Natriumion oder ein Kaliumion.

Da die Thiosulfatgruppe im allgemeinen von der Hauptkette absteht, ist sie vorzugsweise Teil eines ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Monomeren, das unter Anwendung üblicher Polymerisationstechniken polymerisiert werden kann unter Bildung von Vinylhomopolymeren der Thiosulfat enthaltenden wiederkehrenden Einheiten oder unter Bildung von Vinylcopolymeren, wenn eine Copolymerisation mit einem oder mehreren zusätzlichen ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Monomeren erfolgt. Die Thiosulfat enthaltenden wiederkehrenden Einheiten machen im allgemeinen mindestens 20 Mol-% sämtlicher wiederkehrender Einheiten im Polymer aus, vorzugsweise 30 bis 100 Mol-% sämtlicher wiederkehrender Einheiten. Ein Polymer kann mehr als einen Typ von wiederkehrenden Einheiten aufweisen, die eine Thiosulfatgruppe wie hier beschrieben aufweisen.

Es wird angenommen, daß Polymere mit der oben beschriebenen Thiosulfatgruppe beim Erhitzen quervernetzt werden



und daß ein Übergang stattfindet von hydrophilen Thiosulfatgruppen zu hydrophoben Disulfidgruppen (bei einem Verlust von Sulfat).

Thiosulfat enthaltende Moleküle (oder Bunte-Salze) lassen sich herstellen durch eine Umsetzung zwischen einem Alkylhalogenid und einem Thiosulfatsalz, wie es von Bunte beschrieben wurde in Chem. Ber. 7,646,1884. Polymere, die Thiosulfatgruppen enthalten, können entweder hergestellt werden aus funktionellen Monomeren oder aus vorgebildeten Polymeren. Polymere können ferner hergestellt werden aus vorgebildeten Polymeren in ähnlicher Weise, wie es beschrieben wird in der US-A-3 706 706. Thiosulfatgruppen enthaltende Moleküle können ferner hergestellt werden durch Umsetzung eines Alkylepoxides mit einem Thiosulfatsalz oder durch Umsetzung zwischen einem Alkylepoxid und einem Molekül, das einen Thiosulfatrest enthält (wie z. B. 2-Aminoethanthioschwefelsäure) und die Reaktion kann entweder an einem Monomeren oder an einem Polymeren durchgeführt werden, wie es beschrieben wird von Thames in Surf. Coating, 3 (Waterborne Coat.), Kapitel 3, Seiten 125-153, Wilson und Mitarbeiter (Herausgeber).

Repräsentative synthetische Methoden zur Herstellung von ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Monomeren sowie Polymeren der Klasse III (Polymeren 19-28) werden im folgenden beschrieben. Vinylpolymere lassen sich herstellen durch Copolymerisation von Monomeren, welche die funktionellen Thiosulfatgruppen enthalten, mit einem oder mehreren anderen ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Monomeren, um chemische oder funktionelle Eigenschaften des Polymeren zu modifizieren, um die Eigenschaften des Bildaufzeichnungselementes zu modifizieren oder um eine zusätzliche Quervernetzungs-Kapazität einzuführen.

Zu zusätzlichen geeigneten ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Monomeren gehören beispielsweise Acrylate (einschließlich Methacrylate), wie z. B. Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Methylmethacrylat und t-Butylmethacrylat, Acrylamide (einschließlich Methacrylamide), Acrylonitril (einschließlich Methacrylonitril), Vinylether, Styrol, Vinylacetat, Diene (z. B. Ethylen, Propylen, 1,3-Butadien und Isobutylen), Vinylpyridin und Vinylpyrrolidon. Acrylamide, Acrylate und Styrole werden bevorzugt verwendet.

Die Bildaufzeichnungsschicht des Bildaufzeichnungselementes kann ein oder mehrere Polymere der Klassen I, II oder III aufweisen mit oder ohne kleinere Mengen (weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-Trockengewicht der Schicht) an zusätzlichem Bindemittel oder polymeren Materialien, welche die Bildaufzeichnungseigenschaften nicht nachteilig beeinflussen.

In der Zusammensetzung, die dazu verwendet wird, um die wärmeempfindliche Schicht zu erzeugen, liegt das aufgeladene Polymer im allgemeinen in einer Menge von mindestens 1% Feststoffen vor und vorzugsweise in einer Menge von mindestens 2%. Eine praktische obere Grenze der Menge des geladenen Polymeren in der Zusammensetzung liegt bei 10% Feststoffen.

Die Menge an aufgeladenem Polymer oder Polymeren in der Bildaufzeichnungsschicht liegt im allgemeinen bei mindestens 0,1 g/m<sup>2</sup> und vorzugsweise bei 0,1 bis 10 g/m<sup>2</sup> (auf Trockengewichtsbasis). Dies führt im allgemeinen zu einer mittleren Trockendicke von 0,1 bis 10 µm.

Die Bildaufzeichnungsschicht kann ferner ein oder mehrere übliche oberflächenaktive Mittel zur Verbesserung der Beschichtbarkeit oder anderer Eigenschaften aufweisen, Farbstoffe oder Färbemittel, um das aufgezeichnete oder aufgeschriebene Bild sichtbar zu machen und/oder andere Zusätze, die üblicherweise auf dem lithographischen Gebiet verwendet werden, solange die Konzentration gering genug ist und die Bildaufzeichnungs- und Druckeigenschaften nicht nachteilig beeinflusst werden.

Es ist wesentlich, daß die wärmeempfindliche Bildaufzeichnungsschicht ein oder mehrere photothermische Umwandlungsmaterialien enthält, um Strahlung von einer geeigneten Energiequelle zu absorbieren (beispielsweise eines Lasers), und welche die Strahlung in Wärme umwandeln. Diese Materialien wandeln somit Photonen in Wärme um. Vorzugsweise liegt die absorbierte Strahlung in den infraroten und nahen infraroten Bereichen des elektromagnetischen Spektrums. Die photothermischen oder photothermischen Umwandlungsmaterialien, die für diese Erfindung geeignet sind, sind IR-Farbstoffe, die mehrere quaternäre Ammoniumgruppen aufweisen und eine oder mehrere aromatische carbocyclische oder aromatische oder nichtaromatische heterocyclische Gruppen innerhalb der Moleküle. Im Molekül befinden sich mindestens zwei quaternäre Ammoniumgruppen. Vorzugsweise sind mindestens zwei der quaternären Ammoniumgruppen an eine oder mehrere der aromatischen carbocyclischen oder aromatischen oder nichtaromatischen heterocyclischen Gruppen gebunden.

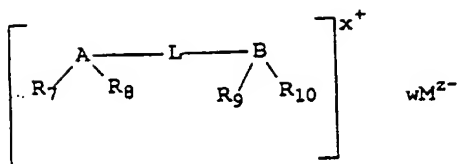
Es ist ferner wesentlich, daß der IR-Farbstoff in Wasser oder beliebigen von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln, die unten beschrieben werden als geeignet zur Herstellung von Beschichtungszusammensetzungen, löslich ist. Vorzugsweise sind die IR-Farbstoffe in entweder Wasser oder Methanol oder einer Mischung von Wasser und Methanol löslich. Löslichkeit in Wasser in mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln bedeutet, daß der IR-Farbstoff in einer Konzentration von mindestens 0,5 g/l bei Raumtemperatur gelöst werden kann.

Die IR-Farbstoffe sind empfindlich gegenüber Strahlung des nahen infraroten Bereiches und gegenüber den infraroten Bereichen des elektromagnetischen Spektrums. Dies bedeutet, daß sie im allgemeinen empfindlich sind gegenüber Strahlung bei oder über 700 nm (vorzugsweise von 800 bis 900 nm und weiter bevorzugt von 800 bis 850 nm).

Die IR-Farbstoffe, die für diese Erfindung geeignet sind, können ganz allgemein aus Cyaninfarbstoffen bestehen, die zwei Stickstoffatome konjugiert zu einer Polymethinkette aufweisen, die durch zwei cyclische Gruppen abgeschlossen ist. Ein oder mehrere aromatische carbocyclische oder aromatische oder nichtaromatische heterocyclische Gruppen sind ferner mit der Polymethinkette konjugiert, die entweder Teil der Polymethinkette sind oder sich an einem Ende oder beiden Ende der Polymethinkette befinden. Verschiedene aromatische carbocyclische und aromatische oder nichtaromatische heterocyclische Gruppen werden in größerem Detail zusammen mit möglichen Polymethinketten weiter unten beschrieben.

Besonderes geeignete IR-Farbstoffe für die Praxis dieser Erfindung sind beispielsweise die Verbindungen, die durch die Struktur FARBSTOFF wie folgt dargestellt werden:





worin "A" und "B" unabhängig voneinander stehen für substituierte oder unsubstituierte cyclische Gruppen, die entweder in ihrer Natur vollständig aromatisch sind oder die einen aromatischen Rest aufweisen, der an einen nichtaromatischen heterocyclischen oder carbocyclischen Ring ankondensiert ist.

Zu geeigneten aromatischen carbocyclischen Gruppen gehören im allgemeinen solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Ring, wie z. B. Phenyl-, Naphthyl- und Tolygruppen (die gegebenenfalls substituiert sein können, beispielsweise durch Halogenatome und/oder Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Sulfo-, Carboxy-, Acetyl- oder Hydroxygruppen). Zu geeigneten aromatischen oder nichtaromatischen heterocyclischen Gruppen gehören im allgemeinen solche mit 6 bis 10 Atomen und jeder beliebigen chemisch möglichen Kombination von Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- und Selenatomen. Zu Beispielen von derartigen heterocyclischen Gruppen gehören beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Pyridyl-, Pyrimidyl-, Chinoliny-, Phenantridyl-, Indolyl-, Benzindolyl- und Naphthindolylgruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, beispielsweise durch Halogenatome und/oder quaternäre Amoniumgruppen, Hydroxy-, Hydroxyalkyl-, Alkyl- oder Arylgruppen.

Vorzugsweise sind die geeigneten aromatischen carbocyclischen Gruppen substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder Naphthylgruppen und die geeigneten nichtaromatischen heterocyclischen Gruppen sind substituierte oder unsubstituierte Indolyl-, Benzindolyl- oder Naphthindolylgruppen. Weiter bevorzugt stehen A und B unabhängig voneinander für substituierte oder unsubstituierte Indolyl- oder Benzindolylgruppen.

In der oben dargestellten Struktur FARBSTOFF steht "L" für eine substituierte oder unsubstituierte chromophore Kette, die zu sowohl A wie auch B konjugiert ist, unter Erzeugung von Empfindlichkeit gegenüber naher infraroter oder infraroter Strahlung wie oben beschrieben (d. h. mindestens 700 nm). Im Falle einer Ausführungsform enthält L ein Stickstoffatom an einem oder beiden Enden, wenn A oder B (oder beide) carbocyclische Gruppen sind. In einer anderen Ausführungsform stehen A und B für N-heterocyclische Gruppen und L ist gebunden an Stickstoffatome in diesen Gruppen. Zusätzlich weist L eine Kette von mindestens 3 Kohlenstoffatomen auf mit alternierenden Einzel- und Doppelbindungen, um eine Konjugation mit A- und B-Gruppen herbeizuführen (mit oder ohne Stickstoffatome). Vorzugsweise weist L mindestens 5 Kohlenstoffatome auf und weiter bevorzugt enthält L 7 bis 9 Kohlenstoffatome. Ein jedes Wasserstoffatom in der konjugierten Kette kann durch irgendeinen wünschenswerten Substituenten ersetzt sein oder beliebige zwei einander benachbarte Kohlenstoffatome können Teil eines cyclischen Restes sein, solange die Konjugation und die IR-Empfindlichkeit des Moleküls nicht nachteilig beeinflusst werden.

R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> stehen für gleiche oder unterschiedliche Substituenten, wozu beispielsweise gehören können quaternäre Ammoniumgruppen, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen (mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, verzweigt oder linear), substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppen (mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen), Halogruppen, substituierte oder unsubstituierte Arylgruppen (mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Ring) und beliebige andere Substituenten, die für den Fachmann offensichtlich sind. Vorzugsweise sind mindestens zwei dieser Gruppen quaternäre Ammoniumgruppen und mindestens zwei dieser Gruppen sind an ein Stickstoffatom in einer heterocyclischen Gruppe (A oder B) gebunden.

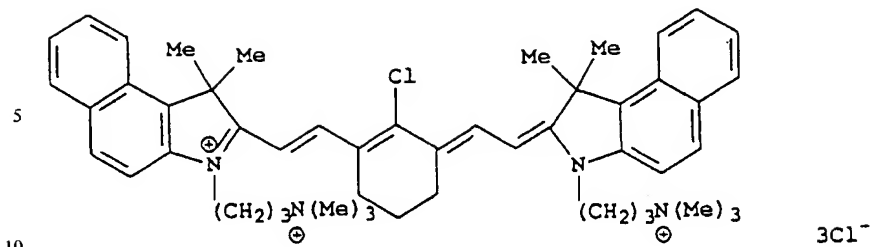
Das Merkmal "quaternäre Ammoniumgruppe" schließt den -N(ALKYL)<sub>3</sub><sup>+</sup>-Rest mit ein wie auch Gruppen, die diesen Rest enthalten, der indirekt an A oder B durch eine substituierte oder unsubstituierte organische Gruppe gebunden ist, wozu beispielsweise gehören: substituierte oder unsubstituierte Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen in dem aromatischen Ring, substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, substituierte oder unsubstituierte Alkenylengruppen mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen, substituierte oder unsubstituierte Alkynylengruppen mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen oder substituierte oder unsubstituierte Arylenalkylengruppen oder Alkylenarylengruppen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Kette. Derartige verbindende Gruppen können ferner substituiert sein durch zusätzliche Substituenten, die sich unterscheiden von quaternären Ammoniumgruppen und die sich für den Fachmann ohne weiteres ergeben. Zusätzlich kann die Struktur FARBSTOFF ferner zusätzliche quaternäre Ammoniumgruppen aufweisen über jene hinaus, die durch R<sub>7</sub>-R<sub>10</sub> dargestellt werden. Derartige zusätzliche Gruppen können irgendwo im Molekül vorliegen, so lange nur die Verbindung die erwünschte IR-Empfindlichkeit beibehält.

ALKYL kann für gleiche oder unterschiedliche substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen stehen, wie z. B. substituierte oder unsubstituierte Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Hexyl- und Benzylgruppen. Methyl- und Ethylgruppen sind bevorzugte Gruppen und eine Methylgruppe ist die besonders bevorzugte Gruppe.

In bevorzugten Ausführungsformen können die quaternären Ammoniumgruppen in dem IR-Farbstoff dargestellt werden durch die Seitengruppe oder abstehende Gruppe  $-R^+NR_3$ ,  $R_4R_5$ , wie oben in der Struktur V dargestellt, wobei  $R$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_5$  die bereits angegebene Bedeutung haben. Diese Gruppen können in dem Molekül gleich oder unterschiedlich sein.

In der Struktur FARBSTOFF steht M für ein geeignetes Anion einer geeigneten Ladung, um den positiv geladenen Teil des aromatischen IR-Farbstoffes auszubalancieren. Zu geeigneten Anionen gehören beispielsweise Halogenide, Tri-*fl*ate und andere, die für den Fachmann ohne weiteres ersichtlich sind. Dies bedeutet, daß "w" und "z" Zahlen sind, welche die erwünschte Ladung liefern, um "x<sup>+</sup>" auszugleichen, das die Gesamtladung des Farbstoff-Kations darstellt.

Zu Beispielen von derartigen geeigneten aromatischen IR-Farbstoffen gehören beispielsweise Verbindungen der folgenden Formel:



### IR-Farbstoff 1

15 Der IR-Farbstoff 2 entspricht dem IR-Farbstoff 1 mit der Ausnahme, daß das Anion ein Iodidanion ist, und der IR-Farbstoff 3 entspricht dem IR-Farbstoff 1 mit der Ausnahme, daß das Anion ein Triflatanion ist.

Die wärmeempfindlichen Zusammensetzungen und Bildaufzeichnungsschichten können zusätzliche photothermische Umwandlungsmaterialien aufweisen, obgleich das Vorhandensein von solchen Materialien nicht vorzugsweise erfolgt. Derartige gegebenenfalls zugesetzte Materialien können andere IR-Farbstoffe sein, Ruß, mit einem Polymeren gepfropfter Ruß, Pigmente, aufgedampfte Pigmente, Halbleitermaterialien, Legierungen, Metalle, Metalloxide, Metallsulfide und Kombinationen hiervon oder ein dichroitischer Haufen von Materialien, der Strahlung aufgrund seines Brechungsindex und seiner Dicke absorbiert. Boride, Carbide, Nitride, Carbonitride, Bronzestrukturierte Oxide und Oxide, die der Bronze-Familie strukturell ähneln, denen jedoch die WO<sub>2,9</sub>-Komponente fehlt, sind ebenfalls geeignet. Geeignete absorbierende Farbstoffe für Diodenlaserstrahlen des nahen infraroten Bereiches werden beispielsweise beschrieben in der US-A-4 973 572. Farbstoffe von besonderem Interesse sind Farbstoffe mit "breiten Banden", d. h. jene, die über einen weiten Bereich des Spektrums absorbieren.

Alternativ kann das gleiche oder ein verschiedenes photothermisches Umwandlungsmaterial (einschließlich ein aromatischer IR-Farbstoff wie hier beschrieben) in einer separaten Schicht untergebracht werden, die sich in thermalem Kontakt mit der wärmeempfindlichen Bildaufzeichnungsschicht befindet. Während der Bildaufzeichnung kann somit die Wirkung des zusätzlichen photothermalen Umwandlungsmaterials auf die wärmeempfindliche Bildaufzeichnungsschicht übertragen werden.

Die wärmeempfindliche Zusammensetzung dieser Erfindung kann auf einen Träger aufgetragen werden unter Anwendung einer geeigneten üblichen Vorrichtung und nach einem geeigneten üblichen Verfahren, wie beispielsweise durch Spin-Beschichtung, durch Messer-Beschichtung, Gravure-Beschichtung, Eintauchbeschichtung oder Extrusions-Trichterbeschichtung. Zusätzlich kann die Zusammensetzung auf einen Träger aufgesprüht werden, wobei der Träger auch ein zylindrischer Träger sein kann, unter Anwendung üblicher bekannter Sprühmittel, wie sie beispielsweise bekannt sind aus der US-A-5 713 287.

Die wärmeempfindlichen Zusammensetzungen dieser Erfindung werden im allgemeinen zusammengestellt in und aufgetragen aus Wasser oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln, wozu beispielsweise gehören mit Wasser mischbare Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, 1-Methoxy-2-propanol und n-Propanol, ferner Methyläthylketon, Tetrahydrofuran, Acetonitril und Aceton. Wasser, Methanol, Ethanol und 1-Methoxy-2-propanol werden bevorzugt verwendet. Auch können Mischungen, wie z. B. eine Mischung aus Wasser und Methanol verwendet werden, falls dies erwünscht ist. Unter "mit Wasser mischbar" ist gemeint, daß das organische Lösungsmittel in Wasser in allen Verhältnissen bei Raumtemperatur mischbar ist.

Die Bildaufzeichnungselemente dieser Erfindung können die Form üblicher bekannter Bildaufzeichnungselemente aufweisen, d. h. bestehen aus Druckplatten, Druckzylindern, Drucktrommeln und Druckbändern, einschließlich flexiblen Druckbändern, welche die üblichen bekannten Größen und Dimensionen haben können. Vorzugsweise sind die Bildaufzeichnungselemente Druckplatten oder Druckzylinder, sogenannte on-press-Zylinder.

Während der Verwendung wird das Bildaufzeichnungselement dieser Erfindung einer geeigneten Energiequelle exponiert, die Wärme erzeugt oder liefert, wie beispielsweise einem fokussierten Laserstrahl oder einem Thermo-Widerstandskopf, in den Vordergrundbereichen, wo Druckfarbe oder Tinte in dem gedruckten Bild erwünscht ist, in typischer Weise von digitalen Informationen, die der Aufzeichnungsvorrichtung zugeführt werden. Ein Laser, der zur Exponierung des Bildaufzeichnungselementes der Erfindung verwendet wird, ist vorzugsweise ein Dioden-Laser aufgrund seiner Zuverlässigkeit und aufgrund geringer Unterhaltungskosten von Dioden-Lasersystemen, jedoch können auch andere Laser verwendet werden, wie beispielsweise Gas-Laser oder Festkörperlaser. Die Kombination von Energie, Intensität und Exponierungszeit für eine Laser-Bildaufzeichnung ist für den Fachmann ohne weiteres ersichtlich. Laser-Beschreibungen, die im nahen IR-Bereich emittieren und geeignete Bildaufzeichnungs-Anordnungen und -Geräte sind beispielsweise aus der US-A-5 339 737 bekannt. Das Bildaufzeichnungselement ist in typischer Weise so sensibilisiert, daß das Ansprechvermögen bei der emittierenden Wellenlänge des Lasers maximiert ist.

Die Bildaufzeichnungs-Vorrichtung kann für sich allein betrieben werden, wobei sie allein z. B. der Herstellung einer Platte dient oder sie kann Teil einer lithographischen Druckpresse sein. Im letzteren Falle kann der Druck unmittelbar nach der Bildaufzeichnung beginnen, wodurch die Einstellungszeit der Druckpresse beträchtlich reduziert wird. Die Bildaufzeichnungs-Vorrichtung kann in Form eines Flachbett-Recorders vorliegen oder in Form eines Trommel-Recorders, wobei das Bildaufzeichnungselement im Inneren der Trommel oder außen auf der Zylinder-Oberfläche befestigt ist.

Im Falle einer Trommel-Konfiguration kann die erforderliche relative Bewegung zwischen einer Bildaufzeichnungs-Vorrichtung, wie beispielsweise einem Laserstrahl, und dem Bildaufzeichnungselement erreicht werden durch Rotieren der Trommel und des hierauf befestigten Bildaufzeichnungselementes um ihre Achse und Bewegung der Bildaufzeichnungs-Vorrichtung parallel zur Rotationsachse, wodurch das Bildaufzeichnungselement im Umfang abgetastet wird, so

daß das Bild in der axialen Richtung "wächst". Alternativ kann der Strahl parallel zur Trommelachse bewegt werden und nach jeder Passage über das Bildaufzeichnungselement inkrementartig zunehmen, so daß das Bild im Umfang "wächst". In beiden Fällen kann nach einer vollständigen Abtastung durch den Laserstrahl ein Bild entsprechend dem Originaldokument oder Bild auf die Oberfläche des Bildaufzeichnungselementes aufgebracht werden.

Im Falle der Flachbett-Konfiguration wird ein Laserstrahl über eine Achse des Bildaufzeichnungselementes bewegt und wird längs der anderen Achse nach jedem Durchgang mit einem Index versehen. Ganz offensichtlich kann die erforderliche relative Bewegung auch erzeugt werden durch Bewegung des Bildaufzeichnungselementes anstelle des Laserstrahls.

Obgleich die Bildaufzeichnung mittels eines Lasers im Rahmen dieser Erfindung bevorzugt angewandt wird, kann die Bildaufzeichnung auch auf andere Weise erfolgen und mit anderen Mitteln, die thermische Energie bildweise erzeugen oder liefern. Beispielsweise läßt sich eine Bildaufzeichnung auch erreichen unter Verwendung eines Thermo-Widerstandskopfes, d. h. eines sogenannten thermischen Druckerkopfes im Rahmen eines Verfahrens, das bekannt ist als "thermisches Drucken" und das beispielsweise beschrieben wird in der US-A-5 488 025. Derartige thermische oder thermale Druckerköpfe sind im Handel erhältlich, beispielsweise als Fujitsu Thermal Head FTP-040 MCS001 oder als TDK Thermal Head F415 HH7-1089.

Die Bildaufzeichnung auf wärmeempfindlichen Zusammensetzungen auf Druckpressen-Zylindern kann in üblicher bekannter Weise erfolgen, beispielsweise nach dem Verfahren, wie es aus der US-A-5 713 287 bekannt ist.

Nach der Bildaufzeichnung kann das Bildaufzeichnungselement zum Druck ohne übliche Naß-Entwicklung verwendet werden. Aufgebrachte Druckfarbe oder Tinte kann bildweise auf geeignete Empfangsmaterialien übertragen werden, die beispielsweise bestehen können aus einem textilen Gewebe, Papier, Metall, Glas oder einem plastischen Material, unter Erzeugung von einem oder mehreren erwünschten Drucken. Falls erwünscht, kann eine Zwischen-Blanket-Druckwalze verwendet werden, um die Tinte oder Druckfarbe von dem Bildaufzeichnungselement auf ein Empfangsmaterial zu übertragen. Die Bildaufzeichnungselemente können zwischen verschiedenen Druckvorgängen gereinigt werden, falls dies erwünscht ist, unter Anwendung üblicher bekannter Reinigungsmittel.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Praxis der Erfindung. Die synthetischen Arbeitsmethoden zeigen, wie einige der bevorzugten wärmeempfindlichen Polymeren und aromatischen IR-Farbstoffe hergestellt werden können.

Die Polymeren 1, 3-6 veranschaulichen Polymere der Klasse I (das Polymer 2 ist ein Vorläufer für das Polymer 3), die Polymeren 7-8 und 10 veranschaulichen Nicht-Vinylpolymere der Klasse II (Polymer 9 ist ein Vorläufer für das Polymer 10), die Polymeren 11-18 veranschaulichen Vinylpolymere der Klasse II und die Polymeren 19-28 veranschaulichen Polymere der Klasse III.

#### Synthetische Verfahren

##### Herstellung von Polymer 1

Poly(1-vinyl-3-methylimidazoliumchlorid-co-N-(3-aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid)

##### A) Herstellung von 1-Vinyl-3-methylimidazoliummethansulfonat-Monomer

Frisch destilliertes 1-Vinylimidazol (20,00 g, 0,21 Mole) wurden vereinigt mit Methylmethansulfonat (18,9 ml, 0,22 Mole) und 3-t-Butyl-4-hydroxy-5-methylphenylsulfid (1 mg) in Diethylether (100 ml) in einem Rundkolben, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler und einem Stickstoffeinlaß. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 48 Stunden lang gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, gründlich mit Diethylether gewaschen und über Nacht im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet, unter Gewinnung von 37,2 g des Produktes in Form eines weißen, kristallinen Pulvers in einer Ausbeute von 86,7%.

##### B) Copolymerisation/Ionenaustausch

1-Vinyl-3-methylimidazoliummethansulfonat (5,00 g,  $2,45 \times 10^{-2}$  Mol), N-(3-Aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid (0,23 g,  $1,29 \times 10^{-3}$  Mol) und 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) (0,052 g,  $3,17 \times 10^{-4}$  Mol) wurden gelöst in Methanol (60 ml) in einem 250 ml fassenden Rundkolben, ausgerüstet mit einer Gummi-Scheidewand (rubber septum). Die Lösung wurde Einperlenlassen von Stickstoff über einen Zeitraum von 10 Minuten entgast und in einem Wasserbad 14 Stunden lang auf 60°C erwärmt. Die Viskoselösung wurde in 3,5 l Tetrahydrofuran ausgefällt und im Vakuum über Nacht bei 50°C getrocknet, unter Gewinnung von 4,13 g Produkt in einer Ausbeute von 79,0%. Das Polymer wurde dann in 100 ml Methanol gelöst und in das Chlorid überführt durch Hindurchführen durch eine Flash-Kolonne, die 400 cm<sup>3</sup> DOWEX® 1 × 8-100 Ionenaustauscherharz enthält.

##### Herstellung von Polymer 2

Poly(methylmethacrylat-co-4-vinylpyridin) (molares Verhältnis 9 : 1)

Methylmethacrylat (30 ml), 4-Vinylpyridin (4 ml), AIBN (0,32 g,  $1,95 \times 10^{-3}$  Mol) und N,N-Dimethylformamid (40 ml, DMF) wurden in einem 250 ml fassenden Rundkolben, ausgerüstet mit einer Gummi-Scheidewand, kombiniert. Die Lösung wurde 30 Minuten lang mit Stickstoff ausgespült und 15 Stunden lang auf 60°C erwärmt. Methylenchlorid und DMF (jeweils 150 ml) wurden zugegeben, um das Viskoseprodukt zu lösen und die Produktlösung wurde zweimal in Isopropylether ausgefällt. Das ausgefällte Polymer wurde abfiltriert und über Nacht im Vakuum bei 60°C getrocknet.

## Herstellung von Polymer 3

Poly(methylmethacrylat-co-N-methyl-4-vinylpyridiniumformiat) (molares Verhältnis 9 : 1)

- 5 Das Polymer 2 (10 g) wurde in Methylenchlorid (50 ml) gelöst und umgesetzt mit Methyl-p-toluolsulfonat (1 ml) unter Rückflußbedingungen über einen Zeitraum von 15 Stunden. Eine NMR-Analyse der Reaktionsmischung zeigte, daß lediglich eine partielle N-Alkylierung stattgefunden hatte. Das partiell umgesetzte Produkt wurde in Hexan ausgefällt, dann in sauberem Methylmethansulfonat (25 ml) gelöst und 20 Stunden lang auf 70°C erhitzt. Das Produkt wurde einmal in Diethylether und einmal in Isopropylether aus Methanol ausgefällt und im Vakuum über Nacht bei 60°C getrocknet.
- 10 Eine Flash-Chromatographiekolonne wurde mit 300 cm<sup>3</sup> DOVEX® 550 Hydroxid Ionenaustauscherharz in Wasser-Eluierungsmittel gefüllt. Das Harz wurde in das Formiat überführt, in dem ein Liter einer 10%igen Ameisensäurelösung durch die Kolonne gegeben wurde. Die Kolonne und das Harz wurden gründlich mit Methanol gewaschen und das Polymerprodukt (2,5 g) wurde in Methanol gelöst und durch die Kolonne gegeben. Eine vollständige Umwandlung in das Formiat-Gegenion wurde durch Ionen-Chromatographie bestätigt.

15

## Herstellung von Polymer 4

Poly(methylmethacrylat-co-N-butyl-4-vinylpyridiniumformiat) (molares Verhältnis 9 : 1)

- 20 Das Polymer 2 (5 g) wurde 15 Stunden lang in 1-Bromobutan (200 ml) auf 60°C erwärmt. Der gebildete Niederschlag wurde in Methanol gelöst und in Diethylether ausgefällt und 15 Stunden lang im Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Polymer wurde vom Bromid in das Formiat überführt unter Anwendung der Methode, die im Zusammenhang mit der Herstellung von Polymer 3 beschrieben wurde.

25

## Herstellung von Polymer 5

Poly(methylmethacrylat-co-2-vinylpyridin) (molares Verhältnis 9 : 1)

- 30 Methylmethacrylat (18 ml), 2-Vinylpyridin (2 ml), AIBN (0,16 g) und DMF (30 ml) wurden in einem 250 ml fassenden Rundkolben, ausgerüstet mit einer Gummi-Scheidewand, miteinander vereinigt. Die Lösung wurde mit Stickstoff 30 Minuten lang ausgespült und 15 Stunden lang auf 60°C erwärmt. Methylenchlorid (50 ml) wurde zugegeben, um das Viskoseprodukt zu lösen und die Produktlösung wurde zweimal in Isopropylether ausgefällt. Das ausgefallte Polymer wurde abfiltriert und über Nacht im Vakuum bei 60°C getrocknet.

35

## Herstellung von Polymer 6

Poly(methylmethacrylat-co-N-methyl-2-vinylpyridiniumformiat) (molares Verhältnis 9 : 1)

- 40 Das Polymer 5 (10 g) wurde in 1,2-Dichloroethan (100 ml) gelöst und umgesetzt mit Methyl-p-toluolsulfonat (15 ml) bei 70°C 15 Stunden lang. Das Produkt wurde zweimal in Diethylether ausgefällt und im Vakuum über Nacht bei 60°C getrocknet. Eine Probe (2,5 g) dieses Polymeren wurde von der p-Toluolsulfonatform in die Formiatform nach dem Verfahren überführt, das für das Polymer 3 beschrieben wurde.

## Herstellung von Polymer 7

45

Poly(p-xyldientetrahydrothiopheniumchlorid)

- 50 Xylylen-bis-tetrahydrothiopheniumchlorid (5,42 g, 0,015 Mole) wurden in 75 ml deionisiertem Wasser gelöst und durch einen Trichter mit einer Glasfritte filtriert, um eine geringe Menge an unlöslichen Stoffen zu entfernen. Die Lösung wurde in einen Drei-Hals-Rundkolben auf einem Eisbad gegeben und 15 Minuten lang mit Stickstoff ausgespült. Eine Lösung von Natriumhydroxid (0,68 g, 0,017 Mole) wurde tropfenweise während 15 Minuten mittels eines Tropftrichters zugegeben. Nachdem 95% der Hydroxidlösung zugegeben worden waren, wurde die Reaktionslösung sehr viskos und die Zugabe wurde unterbrochen. Die Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von 10%iger HCl auf einen pH-Wert von 4 gebracht und durch 48 Stunden lange Dialyse gereinigt.

55

## Herstellung von Polymer 8

Poly[phenylensulfid-co-methyl(4-thiophenyl)sulfoniumchlorid]

- 60 Poly(phenylensulfid) (15,0 g, 0,14 Mol-wiederkehrende Einheiten), Methansulfonsäure (75 ml) und Methyltriflat (50,0 g, 0,3 Mole) wurden in einem 500 ml fassenden Rundkolben, ausgerüstet mit einem Heizmantel, einem Rückflußkühler und einem Stickstoffeinlaß miteinander vereinigt. Die Reaktionsmischung wurde auf 90°C erhitzt, wodurch eine homogene, braune Lösung erhalten wurde, die bei Raumtemperatur über Nacht gerührt wurde. Die Reaktionsmischung wurde auf 500 cm<sup>3</sup> Eis gegossen und mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Die erhaltene Mischung aus Flüssigkeit und
- 65 Feststoffen wurde auf ein Endvolumen von 2 l mit Wasser verdünnt und 48 Stunden lang dialysiert, zu welchem Zeitpunkt sich die meisten Feststoffe gelöst hatten. Die verbliebenen Feststoffe wurden durch Filtration entfernt und die verbleibenden Flüssigkeiten wurden langsam auf ein Endvolumen von 700 ml unter einem Stickstoffstrom konzentriert. Das Polymer wurde einem Ionenaustausch unterworfen von der Triflatform in die Chloridform durch Hindurchführen

durch eine Kolonne von DOVEX® 1 × 8–100 Harz. Eine Analyse durch <sup>1</sup>H NMR zeigte, daß eine Methylierung von 45% der Schwefelgruppen stattgefunden hatte.

#### Herstellung von Polymer 9

5

##### Bromiertes Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid)

Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) (40 g, 0,33 Mol-wiederkehrende Einheiten) wurde gelöst in Tetrachlorkohlenstoff (2400 ml) in einen 5 l fassenden Drei-Hals-Rundkolben gebracht, der ausgerüstet war mit Rückflußkühler und einem mechanischen Rührer. Die Lösung wurde auf Rückflußtemperatur erhitzt und eine 150 Watt Flutlichtlampe wurde in Position gebracht. N-Bromosuccinimid (88,10 g, 0,50 Mole) wurde portionsweise während 3,5 Stunden zugegeben und die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluß eine weitere Stunde lang gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, unter Gewinnung einer orange-farbenen Lösung über einem braunen Niederschlag. Die Flüssigkeit wurde abdekantiert und der Niederschlag wurde mit 100 ml Methylenchlorid verrührt, wobei ein weißes Pulver (Succinimid) zurückblieb. Die wäßrigen Phasen wurden miteinander vereinigt, auf 500 ml mittels eines Rotationsverdampfers konzentriert und in Methanol ausgefällt, unter Gewinnung eines gelben Pulvers. Das rohe Produkt wurde zweimal in Methanol ausgefällt und über Nacht im Vakuum bei 60°C getrocknet. Eine Elementaranalyse und eine <sup>1</sup>H NMR-Analyse zeigten, daß eine netto 70%ige Bromierung der Benzylseitenketten stattgefunden hatte.

#### Herstellung von Polymer 10

20

##### Dimethylsulfoniumbromidderivat von Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid)

Bromiertes Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) wie oben beschrieben (2,00 g, 0,012 Mole Benzylbromideinheiten) wurde in Methylenchlorid (20 ml) in einem Drei-Hals-Rundkolben, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler, Stickstoffeinlaß und Septum gelöst. Wasser (10 ml) wurde gemeinsam mit Dimethylsulfid (über eine Spritze eingeführt) zugegeben und die aus zwei Phasen bestehende Mischung wurde bei Raumtemperatur 1 Stunde lang gerührt und danach unter Rückflußtemperatur, wobei sich die Reaktionsmischung in eine dicke Dispersion umwandelte. Diese wurde in 500 ml Tetrahydrofuran gegossen und kräftig in einem chemischen Mischer gerührt. Das Produkt, das nach einer Stunde in einen festen Zustand gelierte, wurde durch Filtration abgetrennt und rasch in 100 ml Methanol gelöst und in Form einer methanolischen Lösung aufbewahrt.

#### Herstellung von Polymer 11

Poly[Methylmethacrylat-co-2-trimethylammoniummethylmethacrylsäurechlorid-co-N-(3-aminopropyl)-methacrylamidhydrochlorid] (molares Verhältnis 7 : 2 : 1)

35

Methylmethacrylat (24,6 ml, 0,23 Mole), 2-Trimethylammoniummethylmethacrylsäurechlorid (17,0 g, 0,08 Mole), n-(3-Aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid (10,0 g, 0,56 Mole), Azobisisobutyronitril (0,15 g,  $9,10 \times 10^{-4}$  Mol, AIBN), Wasser (20 ml) und Dimethylformamid (150 ml) wurden in einem Rundkolben miteinander vereinigt, der ausgerüstet war mit einer Gummischeidewand (rubber septum). Die Lösung wurde durch Hindurchperlenlassen von Stickstoff über 15 Minuten entgast und dann in ein aufgeheiztes Wasserbad von 60°C über Nacht gebracht. Die Viskoseproduktlösung wurde mit Methanol (125 ml) verdünnt und dreimal aus Methanol in Isopropylether ausgefällt. Das Produkt wurde im Vakuum bei 60°C 24 Stunden lang getrocknet und in einem Dessicator aufbewahrt.

45

#### Herstellung von Polymer 12

Poly[methylmethacrylat-co-2-trimethylammoniummethylmethacrylsäureacetat-co-N-(3-aminopropyl)-methacrylamid] (molares Verhältnis 7 : 2 : 1)

50

Das Polymer 11 (3,0 g) wurde in 100 ml Methanol gelöst und neutralisiert durch Hindurchführen durch eine Kolonne, die enthielt 300 cm<sup>3</sup> eines quernetzten Polystyrolharzes, funktionalisiert mit einem tertiären Amin (Scientific Polymer Products Nr. 726, 300 cm<sup>2</sup>) unter Verwendung von Methanol als Eluierungsmittel. Das Polymer wurde dann in das Acetat überführt, unter Verwendung einer Kolonne von 300 cm<sup>3</sup> DOVEX® 1 × 8–100 Ionenaustauscherharz (d. h. das Polymer wurde von der Chloridform in die Acetatform überführt durch Waschen mit 500 ml Eisessig und Verwendung von Methanol als Eluierungsmittel).

55

#### Herstellung von Polymer 13

Poly[methylmethacrylat-co-2-trimethylammoniummethylmethacrylsäurefluorid-co-N-(3-aminopropyl)-methacrylamidhydrochlorid] (molares Verhältnis 7 : 2 : 1)

60

Polymer 11 (3,0 g) wurde gelöst in 100 ml Methanol und neutralisiert durch Hindurchführen durch eine Kolonne, die enthielt 300 cm<sup>3</sup> eines quervernetzten Polystyrolharzes, funktionalisiert mit einem tertiären Amin (Scientific Polymer Products Nr. 726, 300 cm<sup>2</sup>) unter Verwendung von Methanol als Eluierungsmittel. Das Polymer wurde dann in die Fluoridform überführt unter Verwendung einer Kolonne von 300 cm<sup>3</sup> DOVEX® 1 × 8–100 Ionenaustauscherharz (d. h. es wurde von der Chloridform in die Fluoridform überführt durch Waschen mit 500 g Kaliumfluorid und Verwendung von Methanol als Eluierungsmittel).

65

## Herstellung von Polymer 14

Poly[vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid-co-N-(3-aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid] (molares Verhältnis 19 : 1)

5

Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid (19 g, 0,0897 Mole, Mischung der p,m-Isomeren 60 : 40), N-(3-Aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid (1 g, 0,00562 Mole), 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid (0,1 g) und deionisiertes Wasser (80 ml) wurden miteinander in einem Rundkolben, ausgerüstet mit einer Gummischeidewand miteinander vereinigt. Die Reaktionsmischung wurde durch Hindurchperlenlassen von Stickstoff über einen Zeitraum von 15 Minuten entgast und dann 4 Stunden lang in ein Wasserbad von 60°C gebracht. Die erhaltene viskose Produktlösung wurde in Aceton ausgefällt, unter Vakuum bei 60°C 24 Stunden lang getrocknet und dann in einem Dessicator aufbewahrt.

10

## Herstellung von Polymer 15

15

Poly[vinylbenzyltrimethylphosphoniumacetat-co-N-(3-aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid] (molares Verhältnis 19 : 1)

## A] Vinylbenzylbromid (Mischung der p,m-Isomeren im Verhältnis 60 : 40)

20

Vinylbenzylchlorid (50,60 g, 0,33 Mole, Mischung der p- und m-Isomeren im Verhältnis 60 : 40), Natriumbromid (6,86 g,  $6,67 \times 10^{-2}$  Mole), N-Methylpyrrolidon (300 ml, hindurchgeführt durch eine kurze Kolonne mit basischem Aluminiumoxid), Ethylbromid (260 g) und 3-t-Butyl-4-hydroxy-5-methylphenylsulfid (1,00 g,  $2,79 \times 10^{-3}$  Mole) wurden in einem 1 Liter fassenden Rundkolben, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler und einem Stickstoff-Einlaß, miteinander vereinigt und die Mischung wurde 72 Stunden lang auf Rückflußtemperatur erhitzt, zu welchem Zeitpunkt die Reaktionsmischung zu > 95% fortgeschritten war, wie durch Gas-Chromatographie festgestellt wurde. Die Reaktionsmischung wurde in 1 Liter Wasser gegossen und zweimal mit 300 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherschichten wurden zweimal mit 1 Liter Wasser extrahiert, über  $MgSO_4$  getrocknet und die Lösungsmittel wurden durch Rotations-Verdampfung abgestreift, unter Gewinnung eines gelblichen Öls. Das rohe Produkt wurde durch Vakuum-Destillation gereinigt, unter Gewinnung von 47,5 g Produkt, entsprechend einer Ausbeute von 53,1%.

25

30

## B] Vinylbenzyltrimethylphosphoniumbromid

Trimethylphosphin (50,0 ml einer 1,0 molaren Lösung in Tetrahydrofuran,  $5,00 \times 10^{-2}$  Mole) wurde über einen Zugabetrichter innerhalb eines Zeitraumes von 2 Minuten in eine gründlich mit Stickstoff entgaste Dispersion von Vinylbenzylbromid (9,85 g,  $5,00 \times 10^{-2}$  Mole) in Diethylether (100 ml) gegeben. Fast unmittelbar bei der Zugabe bildete sich ein fester Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde 4 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, worauf sie über Nacht in einen Kühlschrank gestellt wurde. Das feste Produkt wurde durch Filtration isoliert, dreimal mit 100 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum 2 Stunden lang getrocknet. Das reine Produkt (11,22 g) wurde in Form eines weißen Pulvers in einer Ausbeute von 82,20% gewonnen.

35

40

## C] Poly[vinylbenzyltrimethylphosphoniumbromid-co-N-(3-aminopropyl)methacrylamid] (molares Verhältnis 19 : 1)

Vinylbenzyltrimethylphosphoniumbromid (5,00 g,  $1,83 \times 10^{-2}$  Mole), N-(3-Aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid (0,17 g,  $9,57 \times 10^{-4}$  Mole), Azobisisobutyronitril (0,01 g,  $6,09 \times 10^{-3}$  Mole), Wasser (5,0 ml) und Dimethylformamid (25 ml) wurden in einem 100 ml fassenden Rundkolben, versiegelt mit einer Gummi-Scheidewand, durch Hindurchperlenlassen von Stickstoff über einen Zeitraum von 10 Minuten entgast und über Nacht in ein Warmwasserbad gebracht, das eine Temperatur von 55°C hatte. Die viskose Lösung wurde in Tetrahydrofuran ausgefällt und im Vakuum über Nacht bei 60°C getrocknet. Die Flüssigkeiten wurden abfiltriert, in einem Rotationsverdampfer auf ein Volumen von 200 ml konzentriert, wieder in Tetrahydrofuran ausgefällt und im Vakuum über Nacht bei 60°C getrocknet. Es wurden 4,20 g Reaktionsprodukt entsprechend einer Ausbeute von 81,9% gewonnen.

45

50

## D] Poly[vinylbenzyltrimethylphosphoniumacetat-co-N-(3-aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid] (molares Verhältnis 19 : 1)

55

DOVEX® 550, ein Hydroxid-Anionenaustauscherharz (300 cm<sup>3</sup>) wurde in eine Flash-Kolonne gegeben unter Verwendung von Methanol/Wasser im Verhältnis 3 : 1 als Eluierungsmittel. 1 Liter Eisessig wurde durch die Kolonne geführt, um den Ionenaustauscher in das Acetat zu überführen, worauf 3 Liter einer Mischung von Methanol/Wasser im Verhältnis 3 : 1 zugegeben wurden. 3,0 g des Produktes der Stufe C in 200 ml eines Gemisches aus Methanol und Wasser im Verhältnis 3 : 1 wurde über die Acetattharzkolonne gegeben und die Lösungsmittel wurden in einem Rotationsverdampfer abgestreift. Das erhaltene Viskoseöl wurde gründlich im Vakuum getrocknet, unter Gewinnung von 2,02 g eines glasigen, gelblichen Materials (Polymer 15, Ausbeute 67,9%). Eine Ionen-Chromatographie zeigte eine vollständige Umwandlung in das Acetat.

60

65

# DE 100 42 293 A 1

## Herstellung von Polymer 16

Poly[dimethyl-2-(methacryloyloxy)-ethylsulfoniumchlorid-co-N-(3-aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid] (molares Verhältnis 19 : 1)

### A] Dimethyl-2-(methacryloyloxy)ethylsulfoniummethylsulfat

2-(Methylthio)ethylmethacrylat (30,00 g, 0,19 Mole) Dimethylsulfat (22,70 g, 0,18 Mole) und Benzol (150 ml) wurden in einem 250 ml fassenden Rundkolben, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler und einem Stickstoffeinlaß miteinander vereinigt. Die Reaktionslösung wurde 1,5 Stunden lang auf Rückflußtemperatur erhitzt und dann bei Raumtemperatur 20 Stunden lang gerührt, zu welchem Zeitpunkt die Reaktion zu 95% abgelaufen war, wie sich durch  $^1\text{H}$  NMR-Analyse ergab. Das Lösungsmittel wurde durch Rotations-Verdampfung entfernt, unter Gewinnung eines bräunlichen Öls, das in Form einer 20 gew.-%igen Lösung in Dimethylformamid aufbewahrt und ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

### B] Poly[dimethyl-2-(ethacryloyloxy)ethylsulfoniummethylsulfat-co-N-(3-aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid] (molares Verhältnis 19 : 1)

Dimethyl-2-(methacryloyloxy)ethylsulfoniummethylsulfat (93,00 g einer 20 gew.-%igen Lösung in Dimethylformamid,  $6,40 \times 10^{-2}$  Mole), N-(3-Aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid (0,60 g,  $3,36 \times 10^{-3}$  Mole) und Azobisisobutyronitril (0,08 g,  $4,87 \times 10^{-4}$  Mole) wurden in Methanol (100 ml) in einem 250 ml fassenden Rundkolben gelöst, der mit einem Septum ausgerüstet war. Die Lösung wurde durch Hindurchperlenlassen von Stickstoff über einen Zeitraum von 10 Minuten entgast und 20 Stunden lang in einem warmen Wasserbad von 55°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde in Ethylacetat ausgefällt, in Methanol aufgelöst, ein zweites Mal in Ethylacetat ausgefällt und im Vakuum über Nacht getrocknet. Es wurde ein weißes Pulver (15,0 g) in 78,12%iger Ausbeute gewonnen.

### C) Poly[dimethyl-2-(methacryloyloxy)ethylsulfoniumchlorid-co-N-(3-aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid] (molares Verhältnis 19 : 1)

Das Vorläuferpolymer (2,13 g) von Stufe B wurde gelöst in 100 ml einer Mischung aus Methanol/Wasser im Verhältnis 4 : 1 und durch eine Flash-Kolonne gegeben, die 300 cm<sup>3</sup> DOVEX® 1  $\times$  8-100, ein Anionenaustauscherharz enthielt unter Verwendung von Methanol/Wasser im Verhältnis 4 : 1 als Eluierungsmittel. Die aufgefangenen Lösungsmittel wurden auf 30 ml konzentriert und in 300 ml Methylethylketon ausgefällt. Das feuchte, weiße Pulver, das abgetrennt wurde, wurde in 15 ml Wasser gelöst und in einem Kühlschrank in Form einer Lösung von Polymer 16 (10,60% Feststoffe) aufbewahrt.

## Herstellung von Polymer 17

### Poly[vinylbenzyl dimethylsulfoniummethylsulfat]

#### A] Methyl(vinylbenzyl)sulfid

Natriummethanthiolat (24,67 g, 0,35 Mole) wurde mit Methanol (250 ml) in einem 1 Liter fassenden Rundkolben vereinigt, der ausgerüstet war mit einem Zugabetrichter und einem Stickstoffeinlaß. Vinylbenzylchlorid (41,0 ml, 60 : 40 Mischung von p- und o-Isomeren, 0,29 Mole) in Tetrahydrofuran (100 ml) wurde über einen Tropftrichter über einen Zeitraum von 30 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam warm und es bildete sich eine milchige Suspension. Diese wurde bei Raumtemperatur 20 Stunden lang gerührt, worauf lediglich eine geringe Menge an Vinylbenzylchlorid noch vorhanden war, wie sich durch eine Dünnschicht-Chromatographie ergab (Eluierungsmittel Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Verhältnis 2 : 1). Ein weiterer Teil von Natriummethanthiolat wurde zugegeben (5,25 g,  $7,49 \times 10^{-2}$  Mole) und nach 10 Minuten war die Reaktion vollständig abgelaufen, wie sich Dünnschicht-Chromatographie ergab. Diethylether (400 ml) wurde zugegeben und die erhaltene Mischung wurde zweimal mit 600 ml Wasser und einmal mit 600 ml Salzlösung extrahiert. Die erhaltenen organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, eine geringe Menge (1 mg) von 3-t-Butyl-4-hydroxy-5-methylphenylsulfid wurde zugegeben und die Lösungsmittel wurden durch Rotationsverdampfung abgestreift, unter Gewinnung eines gelblichen Öls. Die Reinigung durch Vakuum-Destillation durch eine lange Vigreux-Kolonne ergab 43,35 g (91%) des reinen Produktes in Form einer klaren Flüssigkeit.

#### B] Dimethyl(vinylbenzyl)sulfoniummethylsulfat

Methyl(vinylbenzyl)sulfid (13,59 g,  $8,25 \times 10^{-2}$  Mole), Benzol (45 ml) und Dimethylsulfat (8,9 ml,  $9,4 \times 10^{-2}$  Mole) wurden in einem 100 ml fassenden Rundkolben miteinander vereinigt, der mit einem Stickstoffeinlaß ausgerüstet war. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 44 Stunden lang gerührt, worauf zwei Schichten vorhanden waren. Wasser (20 ml) wurde zugegeben, und die obere Schicht (Benzolschicht) wurde mittels einer Pipette entfernt. Die wäßrige Schicht wurde dreimal mit 30 ml Diethylether extrahiert und ein kräftiger Stickstoffstrom wurde durch die Lösung geblasen, um restliche flüchtige Verbindungen zu entfernen. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung in Form einer 35 gew.-%igen Lösung verwendet.



## C] Poly[dimethyl(vinylbenzyl)sulfoniummethylsulfat]

Sämtliche Dimethyl(vinylbenzyl)sulfoniummethylsulfatlösung von der vorangegangenen Stufe (ungefähr  $5,7 \times 10^{-2}$  Mole) wurden vereinigt mit Wasser (44 ml) und Natriumpersulfat ( $0,16 \text{ g}$ ,  $6,72 \times 10^{-4}$  Mole) in einem 200 ml fassenden Rundkolben, der mit einer Gummischeidewand ausgerüstet war. Die Reaktionslösung wurde durch Einblasen von Stickstoff über einen Zeitraum von 10 Minuten entgast und dann 24 Stunden lang in einem Wasserbad auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt. Da die Lösung nicht viskos wurde, wurde zusätzliches Natriumpersulfat ( $0,16 \text{ g}$ ,  $6,72 \times 10^{-4}$  Mole) zugegeben und die Reaktion wurde weitere 18 Stunden lang bei  $50^\circ\text{C}$  ablaufen gelassen. Die Lösung wurde dann in Aceton gegossen und unmittelbar darauf wieder in Wasser gelöst, unter Gewinnung von 100 ml einer Lösung des Polymeren 17 (Feststoffgehalt 11,9%).

## Herstellung von Polymer 18

## Poly[vinylbenzylidimethylsulfoniumchlorid]

Die wäßrige Produktlösung von Polymer 17 (16 ml, ~ 4,0 g Feststoffe) wurde in eine Lösung von Benzyltrimethylammoniumchlorid (56,0 g) in Isopropanol (600 ml) ausgefällt. Die Lösungsmittel wurden dekantiert und die Feststoffe wurden gewaschen durch 10 Minuten langes Rühren in 600 ml Isopropanol und rasches Lösen in Wasser unter Gewinnung von 35 ml einer Lösung des Polymeren 18 (Feststoffgehalt 11,1%). Eine Analyse durch Ionen-Chromatographie ergab eine > 90%ige Umwandlung in das Chlorid.

## Synthese von Poly(chloromethyl-ethylenoxid-co-natriumthiosulfatmethylethylenoxid) aus dem Polymer

## Polymere 19-21

Poly(epichlorohydrin) (Aldrich Chemical Company,  $M_n = 700\,000$ ) (10 g) wurde in 250 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst und wasserfreies Natriumthiosulfat (17,0 g) wurde zugegeben. Die Mischung wurde 24 Stunden lang auf  $65^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die trübe Reaktionsmischung gegen Wasser dialysiert. Eine geringe Menge der erhaltenen Polymerlösung (Polymer 19) wurde für eine Elementaranalyse gefriergetrocknet und der Rest der Polymerlösung wurde für einen Bildaufzeichnungs-Test verwendet. Eine Elementaranalyse zeigte, daß die Umwandlung zu Natriumthiosulfat bei 16 Mol-% lag.

Im Falle einer weiteren Reaktion im gleichen Maßstab wurde die Reaktionsmischung 40 Stunden lang auf  $85^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Elementaranalyse des erhaltenen Polymeren (Polymer 20) ergab eine Umwandlung in das Natriumthiosulfat von 26 Mol-%. Wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei  $65^\circ\text{C}$  ausgeführt, so lag die Umwandlung zu Natriumthiosulfat bei 13 Mol-% (Polymer 21).

## Synthese der Polymeren 22 und 23

## Synthese von Poly(vinylbenzylthiosulfat, Natriumsalz-co-methylmethacrylat) aus Polymer

## Polymer 22

Vinylbenzylchlorid (10 g, 0,066 Mole), Methylmethacrylat (15,35 g, 0,153 Mole) und AIBN (0,72 g, 4 mMole) wurden in 120 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde mit trockenem Stickstoff ausgespült und dann über Nacht auf  $65^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung tropfenweise zu 1200 ml Isopropanol zugegeben. Das erhaltene weiße pulverige Polymer wurde durch Filtration abgetrennt und im Vakuum über Nacht bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet.  $^1\text{H}$  NMR-Analyse ergab, daß das Copolymer 44 Mol-% Vinylbenzylchlorid enthielt.

Dieses Polymer (16 g) wurde in 110 ml N,N'-Dimethylformamid gelöst. Zu dieser Lösung wurde Natriumthiosulfat (12 g) und Wasser (20 ml) zugegeben. Es schied sich etwas Polymer aus. Die wolkige Reaktionsmischung wurde 24 Stunden lang auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die trübe Reaktionsmischung gegen Wasser dialysiert. Eine geringe Menge der erhaltenen Polymerlösung wurde für eine Elementaranalyse gefriergetrocknet und der Rest der Polymerlösung wurde einem Bildaufzeichnungstest unterworfen. Die Elementaranalyse zeigte, daß sämtliches Vinylbenzylchlorid in das Natriumthiosulfatsalz überführt worden war.

Poly(vinylbenzylthiosulfat, Natriumsalz-co-styrol) (Polymer 23) kann in entsprechender Weise hergestellt werden.

## Synthese der IR-Farbstoffe

## Synthese der IR-Farbstoff 1 und 3

1,1,2-Trimethyl-1H-benz[e]indol (174 g, Fisher Scientific), Butyronitril (500 ml) und 3-Bromopropyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid (270 g, hergestellt durch Zugabe von Trimethylamin zu einer Lösung von 1,3-Dibromopropan bei  $0^\circ\text{C}$ ) wurden in einem Rundhalskolben, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler und mechanischen Rührer auf Rückflußtemperatur erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde unter einer Stickstoffatmosphäre 24 Stunden lang erhitzt, dann abgekühlt und zu einem Öl durch Rotations-Verdampfung konzentriert. Eine Lösung von  $\text{CH}_3\text{CN}$  (500 ml) und Tetrabutylammoniumbromid (270 g, Aldrich Chemical) und Aceton (2500 ml) wurde zu dem Öl zugegeben und die Mischung wurde bei Raumtemperatur 6 Stunden lang gerührt. Das erhaltene Zwischenprodukt, 1-(N,N,N-Trimethylammoniumpropyl)-2,3,3-trimethylbenz(e)indoleniumbromid wurde durch Filtration abgetrennt und mit Aceton gewaschen. Das Material wurde rasch in einen Vakuumofen gebracht und 16 Stunden lang bei  $40^\circ\text{C}$  getrocknet. Ausbeute: 250 g, entsprechend

75%.

In einen 5 Liter fassenden Kolben, ausgerüstet mit mechanischem Rührer und Heizmantel wurde Essigsäureanhydrid (340 ml) eingefüllt. Die Bromid-Zwischenverbindung aus dem vorstehenden Absatz (100 g) und N-[(3-(Anilinomethylen-2-chloro-1-cyclohexan-1-yl)-methyl)anilinmonohydrochlorid (40) wurden gemeinsam mit Triethylamin (30 g) zu dem Kolben zugegeben und die Mischung wurde 15 Minuten lang auf 100°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde dann in einen großen Kolben gegeben, der Diethylether (4 Liter) enthält. Nach Verrühren wurde der Diethylether abdekantiert und durch Aceton (500 ml) und Wasser (150 ml) enthaltend Natriumiodid (50 g) ersetzt und die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erhitzt, wobei kupferfarbige Kristalle auftraten. Die Reaktionsmischung wurde wiederum auf Raumtemperatur abgekühlt und der IR-Farbstoff 1 wurde durch Filtration abgetrennt, mit Aceton gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nicht länger gefärbt war, worauf der Farbstoff im Vakuum bei 40°C getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 69 g.

Eine Probe des IR-Farbstoffes 1 (69 g) wurde in CH<sub>3</sub>CN (1000 ml) aufgeschlämmt. Propylenoxid (230 ml) wurde zugegeben, worauf Trifluormethansulfonsäure (38 g) tropfenweise bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 1 Stunde zugegeben wurde. Es bildete sich eine Lösung und nach 4 Stunden zusätzlichem Rühren wurde Diethylether (2 Liter) zugegeben. Der Diethylether wurde dann abdekantiert und durch Ethanol (1 Liter) ersetzt und das ganze wurde unter Rühren auf 60°C erhitzt. Die erhaltene kristalline feste Masse (IR-Farbstoff 3) wurde durch Filtration abgetrennt, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum 16 Stunden lang getrocknet. Die Ausbeute betrug 66 g,  $\lambda_{\text{max}} = 818 \text{ nm}$  in Methanol,  $\epsilon_{\text{max}} = 252\,400$  (Methanol). Die Reinheit wurde bestimmt auf 99% durch Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographic.

#### Synthese von IR-Farbstoff 2

In einen Rundkolben (500 ml) wurden gegeben eine Probe (8 g) von IR-Farbstoff 1 in CH<sub>3</sub>CN (300 ml) und AMBER-LITE IRA-400(Cl) als Ionenaustauscherharz (Aldrich Chemical Co.). Die erhaltene Aufschlämmung wurde 16 Stunden lang gerührt. Das gewünschte Produkt wurde aus dem Ionenaustauscherharz extrahiert durch Auflösen in siedendem CH<sub>3</sub>CN (200 ml). Die Lösung wurde dann heiß filtriert und dann bei 5°C 5 Stunden lang abgeschreckt, wobei sich der IR-Farbstoff 2 ausschied. Das feste Produkt wurde mit kaltem CH<sub>3</sub>CN gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3 g,  $\lambda_{\text{max}} = 819 \text{ nm}$  in Methanol,  $\epsilon_{\text{max}} = 251\,000$  (Methanol). Die Reinheit wurde durch HPLC zu 99% bestimmt.

#### Vergleichsbeispiel 1 – Druckplatte, enthaltend den IR-Farbstoff A

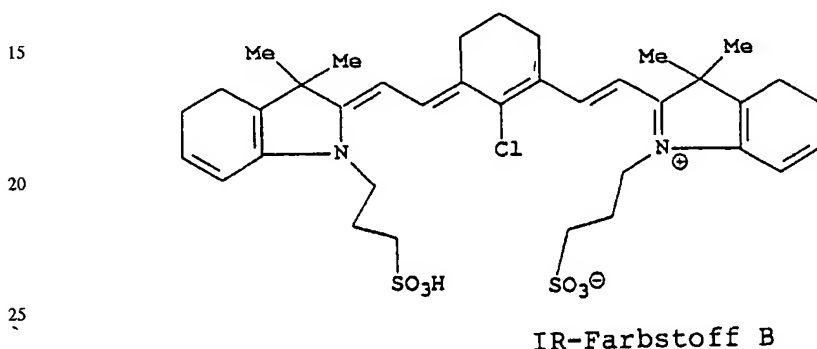
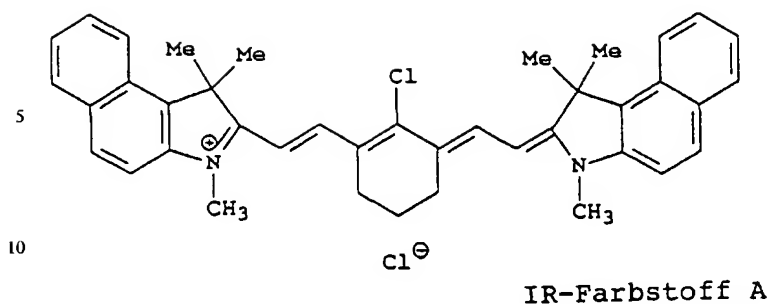
Polymer 14 (0,508 g) und IR-Farbstoff A (0,051 g) wie unten identifiziert, wurden in einer Mischung aus Methanol und Wasser im Verhältnis von 3 : 1 (w/w 8,74 g) gelöst. Nach Vermischen und kurz vor der Beschichtung wurde eine Lösung von Bis(vinylsulfonyl)methan (BVSM) als Quervernetzungsmittel (0,705 g, 1,8 Gew.-% in Wasser) zugegeben. Die erhaltene Lösung wurde dann in einer Naß-Schichtstärke von 25,4 µm auf sowohl einen Gelatinehaftschrift aufweisenden Polyethylenterephthalatträger als auch einen mechanisch aufgerauten anodisierten Aluminiumträger aufgetragen. Die Beschichtung erfolgte in üblicher Weise mit einem mit Draht umwickelten Stab (K Control Coater, Modell K202, RK Print-Coat Instruments Ltd.). Die Beschichtungen wurden in einem Ofen 4 Minuten lang bei 70–80°C getrocknet. Die erhaltenen Druckplatten wiesen eine wärmeempfindliche Bildaufzeichnungsschicht mit quervernetztem Polymer 14 (1,08 g/m<sup>2</sup>) und IR-Farbstoff A (108 mg/m<sup>2</sup>) auf einem Polyester- oder Aluminiumträger auf. Die hellgrünen Beschichtungen auf dem Polyesterträger zeigten einen rötlichen Reflex, was das Vorhandensein von Kristalliten in der Beschichtung anzeigte. Infolgedessen waren die Beschichtungen nicht homogen.

Die Druckplatten wurden auf einem Platesetter exponiert mit einer Anordnung von Laserdioden, die bei einer Wellenlänge von 830 nm arbeiteten, jeweils fokussiert auf einen Spot-Durchmesser von 23 µm. Jeder Kanal lieferte eine maximale Energie von 450 mWatt (mW), die auf die Aufzeichnungs-Oberfläche auffiel. Die Druckplatten wurden auf einer Trommel befestigt, deren Rotationsgeschwindigkeit verändert wurde, um eine Reihe von Bildern herzustellen unter verschiedenen Exponierungen, wie in Tabelle I unten angegeben. Die Laserstrahlen wurden moduliert, um Halbtone-Punktbilder zu erzeugen.

TABELLE I

Bild	Bildaufzeichnungs-Energie (mW)	Bildaufzeichnungs-Exponierung (mJ/cm <sup>2</sup> )
1	356	360
2	356	450
3	356	600
4	356	900

Die exponierten Druckplatten wurden auf einer handelsüblichen Duplikator-Pressen (A. B. Dick 9870 Duplicator press) befestigt und Drucke wurden hergestellt unter Verwendung einer handelsüblichen lithographischen Drucktinte (VanSon Diamond Black lithographic printing ink) und einer üblichen Fountain-Lösung (Universal Pink Fountain solution), enthaltend PAR als Alkoholversatz (Varn Products Company). In dem Falle, in dem die Platten einen Polyesterträger hatten, nahmen die exponierten Bereiche der Druckplatten leicht Tinte auf und sie druckten über 500 Drucke von guter Qualität unter sämtlichen Exponierungsbedingungen, und selbst dann, wenn die optimale Exponierung eindeutig über 360 mJ/cm<sup>2</sup> lag. In dem Falle der Verwendung einer Platte mit einem Aluminiumträger wurde praktisch kein Bild unter keiner der Exponierungsbedingungen erhalten.



#### Vergleichsbeispiel 2 – Druckplatte enthaltend IR-Farbstoff B

Polymer 14 (0,508 g) und IR-Farbstoff B (0,051 g) wie oben identifiziert, wurden in einer Mischung aus Methanol und Wasser im Verhältnis 3 : 1 (w/w 8,74 g) gelöst. Nach dem Vermischen und kurz vor der Beschichtung wurde eine Lösung von BVSM (0,705 g, 1,8 Gew.-% in Wasser) zugegeben. Die erhaltene Lösung wurde in einer Schichtstärke von naß gemessen 25,4 µm auf einen Polyethylenterephthalaträger mit einer Gelatinehaftschrift aufgetragen, unter Verwendung eines üblichen mit Draht umwickelten Stabes (K Control Coater, Modell K202, RK Print-Coat Instruments Ltd.). Die Beschichtungen wurden in einem Ofen 4 Minuten lang bei 70–80°C getrocknet. Die Druckplatten bestanden aus einer wärmeempfindlichen Bildaufzeichnungsschicht, enthaltend quervernetztes Polymer 14 (1,08 g/m<sup>2</sup>) und IR-Farbstoff B (108 mg/m<sup>2</sup>) auf einem Polyesterträger. Die Bildaufzeichnungsschicht war klar und hatte eine blaugrüne Farbe (sie war offensichtlich frei von Kristalliten).

Die erhaltene Druckplatte wurde wie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben exponiert. Bei dem Druckpressen-Lauf trat früh ein negatives Bild auf, doch wurde rasch ein Schaum festgestellt und die Platte lieferte lediglich ein sehr schlechtes Bild bei 1000 Drucken. Es wurde angenommen, daß das Schäumen durch die Einwirkung des Ionomeren und des IR-Farbstoffes B hervorgerufen wurden.

#### Beispiel 1 – Druckplatte enthaltend IR-Farbstoff 1

Polymer 14 (0,508 g) und IR-Farbstoff 1 (0,051 g) wurden in einer Mischung aus Wasser und Methanol im Verhältnis 3 : 1 (w/w 8,74 g) gelöst. Nach dem Vermischen und kurz vor der Beschichtung wurde eine Lösung von BVSM (0,705 g, 1,8 Gew.-% in Wasser) zugegeben. Die erhaltene Lösung wurde in einer Schichtstärke von naß gemessen 25,4 µm sowohl auf einen Polyesterterephthalaträger mit einer Gelatinehaftschrift wie auch auf einen mechanisch aufgerauhten und anodisierten Aluminiumträger aufgetragen, unter Verwendung eines üblichen mit Draht umwickelten Stabes (K Control Coater, Model K202, RK Print-Coat Instruments Ltd.). Die Beschichtungen wurden in einem Ofen 4 Minuten lang bei 70–80°C getrocknet. Die Druckplatten bestanden aus wärmeempfindlichen Bildaufzeichnungsschichten mit quervernetztem Polymer 14 (1,08 g/m<sup>2</sup>) und dem IR-Farbstoff 1 (108 mg/m<sup>2</sup>) auf entweder einem Polyester- oder einem Aluminiumträger. Die erhaltenen Platten waren klar und hatten eine hellgrüne Farbe (sie waren offensichtlich frei von Kristalliten).

Die Druckplatten wurden exponiert und zum Druck verwendet wie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben. Im Gegensatz zu Vergleichsbeispiel 1 nahmen die exponierten Bereiche beider Typen von Platten leicht Druckfarbe auf und eigneten sich zum Druck von mehr als 500 Drucken von guter Qualität unter sämtlichen Exponierungsbedingungen (die optimale Exponierung lag bei über 360 mJ/cm<sup>2</sup>). In keinem Fall wurde auf einer Platte ein Schäumen oder ein Verschmieren im Hintergrund der Drucke festgestellt.

#### Beispiel 2 – Druckplatte enthaltend IR-Farbstoff 3

Polymer 14 (0,508 g) und IR-Farbstoff 3 (0,051 g) wurden in einer Mischung aus Wasser und Methanol im Verhältnis 3 : 1 (w/w, 8,74 g) gelöst. Nach dem Vermischen und kurz vor der Beschichtung wurde eine Lösung von BVSM (0,708 g, 1,8 Gew.-% in Wasser) zugegeben. Die erhaltene Lösung wurde in einer Schichtstärke, naß gemessen, von 25,4 µm auf sowohl einen Polyethylenterephthalaträger mit einer Gelatinehaftschrift wie auch auf einen mechanisch

aufgerauhten und anodisierten Aluminiumträger aufgetragen, unter Verwendung eines mit Draht umwickelten Stabes (K Control Coater, Modell K202, RK Print-Coat Instruments Ltd.). Die Beschichtungen wurden in einem Ofen 4 Minuten lang bei 70–80°C getrocknet. Die Druckplatten bestanden aus wärmeempfindlichen Bildaufzeichnungsschichten mit quervernetztem Polymer 14 (1,08 g/m<sup>2</sup>) und Farbstoff 3 (108 mg/m<sup>2</sup>) auf Polyester- oder Aluminiumträgern.

Die Druckplatten wurden exponiert und zum Druck verwendet, wie im Falle des Vergleichsbeispiels 1 beschrieben. Ungleich den Platten von Vergleichsbeispiel 1 nahmen die exponierten Bereiche beider Typen von Platten leicht Druckfarbe auf und druckten über 500 Drucke von guter Qualität. Keine der Platten zeigte eine Schaumbildung oder ein Verschmieren in dem Hintergrund der Drucke. Die optimale Exponierung für die Platte mit einem Polyesterträger lag bei über 360 mJ/cm<sup>2</sup>.

#### Patentansprüche

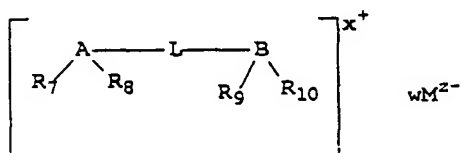
1. Zusammensetzung für die thermische Bildaufzeichnung mit:

- a) einem hydrophilen, wärmeempfindlichen Ionomer,
- b) Wasser oder einem

**dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung ferner einen für infrarote Strahlung empfindlichen aromatischen Farbstoff (IR-Farbstoff) enthält, der löslich in Wasser ist oder in dem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel und mindestens zwei quaternäre Ammoniumgruppen aufweist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der IR-Farbstoff ein Cyanin-Farbstoff mit zwei Stickstoffatomen, konjugiert mit einer Polymethinkette, die durch zwei cyclische Gruppen abgeschlossen ist, ist.

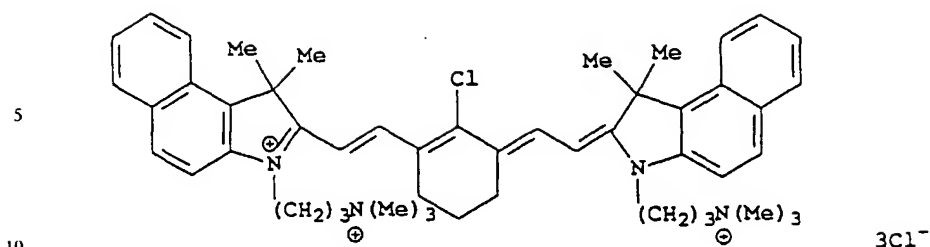
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der IR-Farbstoff durch die Struktur FARBSTOFF dargestellt wird:



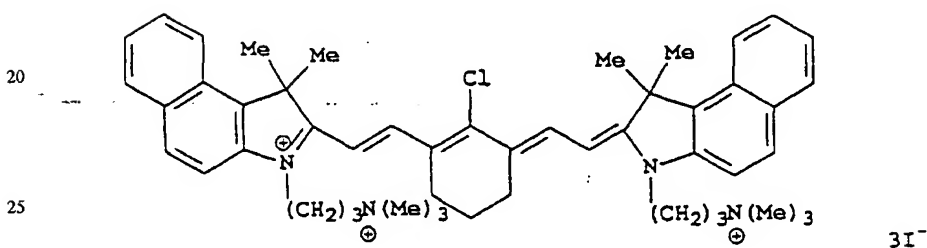
worin A und B unabhängig voneinander für cyclische Gruppen stehen, L eine chromophore Kette mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen ist, die zu A und B konjugiert ist, worin R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> unabhängig voneinander Substituenten darstellen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus quaternären Ammoniumgruppen, Alkyl-, Alkoxy-, Halo- und Arylgruppen, worin M ein Anion ist, worin x<sup>+</sup> die kationische Gesamtladung ist und worin w und z Zahlen sind, welche die negative Ladung darstellen, um x<sup>+</sup> auszugleichen.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß A und B unabhängig voneinander stehen für Phenyl-, Naphthyl-, Toly-, Pyridyl-, Pyrimidyl-, Chinoliny-, Phenanthridyl-, Indolyl-, Benzindolyl- oder Naphthindolylgruppen.

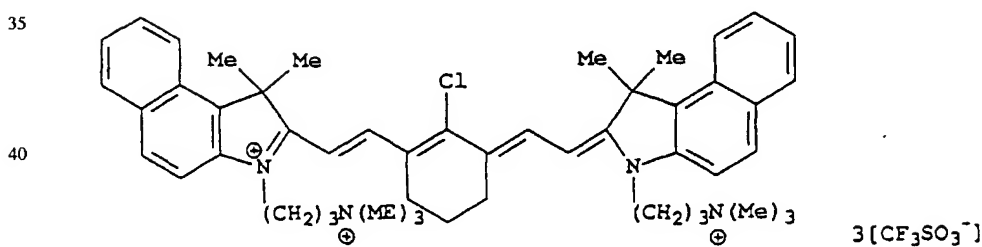
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der IR-Farbstoff einer der folgenden Farbstoffe ist:



IR-Farbstoff 1



IR-Farbstoff 2



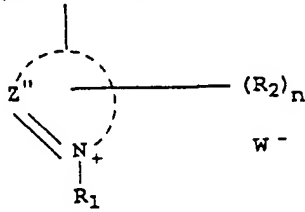
IR-Farbstoff 3

50 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das wärmeempfindliche Ionomer ausgewählt ist aus den folgenden drei Klassen von Polymeren:

- I) einem quervernetzten oder nicht-quervernetzten Vinylpolymeren mit wiederkehrenden Einheiten mit positiv geladenen abstehenden N-alkylierten aromatischen heterocyclischen Gruppen,  
 II) einem quervernetzten oder nicht-quervernetzten Polymer mit wiederkehrenden Organooniumgruppen, und  
 III) einem Polymeren mit abstehenden Thiosulfatgruppen.

55 7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das wärmeempfindliche Ionomer ein Polymer der Klasse I ist, dargestellt durch die Struktur I:

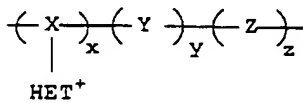
— Polymer-Hauptkette —



I

worin  $R_1$  eine Alkylgruppe ist,  $R_2$  eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Arylgruppe, eine Alkenylgruppe, ein Halogenatom, eine Cycloalkylgruppe oder eine heterocyclische Gruppe mit 5 bis 8 Atomen im Ring ist,  $Z''$  die Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome darstellt, die zur Vervollständigung eines aromatischen N-heterocyclischen Ringes mit 5 bis 10 Atomen im Ring erforderlich sind, und worin  $n$  für eine Zahl von 0 bis 6 steht und  $W^-$  ein Anion ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das wärmeempfindliche Ionomer ein Polymer der Klasse I ist, dargestellt durch die Struktur II:



II

worin  $HET^+$  für eine positiv geladene, abstehende N-alkylierte aromatische heterocyclische Gruppe steht,  $X$  für wiederkehrende Einheiten steht, an die  $HET^+$ -Gruppen gebunden sind,  $Y$  für wiederkehrende Einheiten steht, die sich von ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Monomeren ableiten, die aktive Quervernetzungscentren liefern, worin  $Z$  für wiederkehrende Einheiten für zusätzliche ethylenisch ungesättigte Monomere steht,  $x$  für 20 bis 100 Mol-% steht,  $y$  für 0 bis 20 Mol-% steht,  $z$  für 0 bis 80 Mol-% steht und  $W^-$  ein Anion ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die positiv geladene abstehende N-alkylierte aromatische heterocyclische Gruppe eine Imidazolium- oder Pyridiniumgruppe ist.

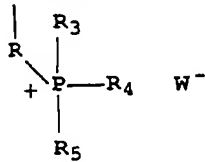
10. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das wärmeempfindliche Ionomer ein Polymer der Klasse II ist, bestehend aus einem Polyester, Polyamid, Polyamidester, Polyarylenoxid oder einem Derivat hiervon, Polyurethan, Polyxylylen oder einem Derivat hiervon, einem Poly(phenylensulfid)ionomeren, einem Sol-Gel auf Siliciumbasis, einem Polyamidoamin, Polyimid, Polysulfon, Polysiloxan, Polyether, Poly(etherketon), Polysulfid oder Polybenzimidazol.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Organooniumrest eine abstehende quaternäre Ammoniumgruppe an der Hauptkette des Polymeren der Klasse II ist.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das wärmeempfindliche Ionomer ein Vinylpolymer der Klasse II ist mit einer der Strukturen III, IV oder V:

— Polymer-Hauptkette —

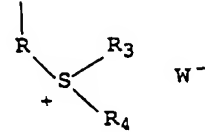
5



10

III

— Polymer-Hauptkette —

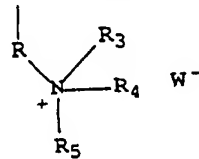


IV

15

— Polymer-Hauptkette —

20



V

25

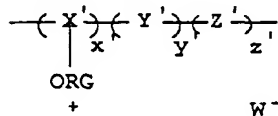
worin R steht für eine Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylengruppe oder eine Kombination von zwei oder mehr derartigen Gruppen, worin R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander stehen für substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylgruppen oder beliebige zwei von R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> kombiniert sind unter Erzeugung eines heterocyclischen Ringes mit dem geladenen Phosphor-, Stickstoff- oder Schwefelatom und worin W<sup>-</sup> ein Anion ist.

30

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß R für eine Ethylenoxycarbonyl- oder Phenylmethylengruppe steht und R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander stehen für eine Methyl- oder Ethylgruppe und worin W<sup>-</sup> steht für ein Halogenid oder ein Carboxylat.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer der Klasse II dargestellt wird durch die Struktur VI:

35



40

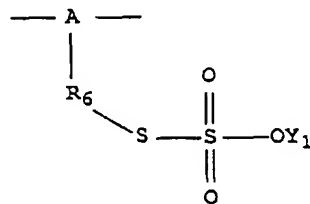
VI

45

worin ORG für Organooniumgruppen steht, X' für wiederkehrende Einheiten, an die die ORG-Gruppen gebunden sind, Y' für wiederkehrende Einheiten, die sich von ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Monomeren ableiten, die aktive Zentren für die Quervernetzung bilden, Z' steht für wiederkehrende Einheiten, die sich von beliebigen zusätzlichen ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Monomeren ableiten, x' für 20 bis 99 Mol-% steht, y' für 1 bis 20 Mol-% steht und z' für 0 bis 79 Mol-%.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das wärmeempfindliche Ionomer ein Polymer der Klasse III mit der Struktur VII ist:

50



55

VII

60

worin A für eine Polymer-Hauptkette steht, R<sub>6</sub> eine divalente verbindende Gruppe ist und Y für ein Wasserstoffatom oder ein Kation steht.

65

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel VII R<sub>6</sub> steht für eine Alkylengruppe, eine Arylenalkylengruppe oder die Gruppe -(COO)<sub>n</sub>(Z<sub>1</sub>)<sub>m</sub>, worin n für 0 oder 1 steht und worin Z<sub>1</sub> eine Alkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine Arylenalkylengruppe ist und Y<sub>1</sub> für ein Wasserstoffatom, ein Ammoniumion oder ein Metallion steht.

17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das wärmeempfindliche Polymer ionische Gruppen innerhalb von mindestens 20 Mol-% der wiederkehrenden Polymereinheiten aufweist.



18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das wärmeempfindliche Polymer in einer Menge von 1 bis 10% Feststoffen vorliegt und der IR-Farbstoff in einer Menge von 0,1 bis 1% Feststoffen.
19. Bildaufzeichnungselement mit einem Träger, auf dem sich eine hydrophile Bildaufzeichnungsschicht befindet, die aus der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 hergestellt worden ist. 5
20. Bildaufzeichnungselement nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das wärmeempfindliche Ionomer in der Bildaufzeichnungsschicht in einer Menge von mindestens 0,1 g/m<sup>2</sup> vorliegt und der IR-Farbstoff in der Bildaufzeichnungsschicht in einer Menge vorhanden ist, die ausreicht, um eine optische Transmissionsdichte von mindestens 0,1 bei 830 nm zu erzeugen.
21. Bildaufzeichnungselement nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ein Druckzylinder einer Druckpresse ist. 10
22. Verfahren zur Bildaufzeichnung mit den Stufen:
- A) Bereitstellung eines Bildaufzeichnungselementes nach einem der Ansprüche 19 bis 21, und
- B) bildweise Exponierung des Bildaufzeichnungselementes unter Erzeugung von exponierten und nicht-exponierten Bereichen in der Bildaufzeichnungsschicht des Aufzeichnungselementes, wodurch die exponierten Bereiche hydrophober gemacht werden als die nicht-exponierten Bereiche durch die Wärme, die durch die bildweise Exponierung erzeugt wird. 15
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die bildweise Exponierung unter Verwendung eines IR-Strahlung emittierenden Lasers erfolgt und daß das Bildaufzeichnungselement eine lithographische Druckplatte ist, die einen Aluminiumträger aufweist oder einen Bildaufzeichnungs-Zylinder. 20
24. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die bildweise Exponierung unter Verwendung eines Thermodruckerkopfes erfolgt.
25. Druckverfahren mit den Stufen:
- A) Bereitstellung eines Bildaufzeichnungselementes nach einem der Ansprüche 19 bis 21,
- B) bildweise Exponierung des Bildaufzeichnungselementes unter Erzeugung von exponierten und nicht-exponierten Bereichen in der Bildaufzeichnungsschicht des Bildaufzeichnungselementes, wodurch die exponierten Bereiche hydrophober gemacht werden als die nicht-exponierten Bereiche durch die Wärme, die durch die bildweise Exponierung erzeugt wird, und 25
- C) Kontaktieren des bildweise exponierten Bildaufzeichnungselementes mit einer lithographischen Drucktinte und bildweise Übertragung der Drucktinte auf ein Empfangsmaterial. 30
26. Verfahren der Bildaufzeichnung mit den Stufen:
- A) Aufbringen der wärmeempfindlichen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 auf einen Träger durch Sprühbeschichtung unter Bereitstellung eines Bildaufzeichnungselementes, und
- B) bildweise Exponierung des Bildaufzeichnungselementes unter Erzeugung von exponierten und nicht-exponierten Bereichen in der Bildaufzeichnungsschicht des Bildaufzeichnungselementes, wodurch die exponierten Bereiche hydrophober gemacht werden als die nicht-exponierten Bereiche durch die Wärme, die durch die bildweise Exponierung erzeugt wird. 35
27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ein Druckzylinder einer Presse oder eine Drucktrommel ist. 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

- Leerseite -

**PCT**WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>6</sup> :</b> <b>C08F 290/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 98/49213</b> <b>(43) International Publication Date:</b> 5 November 1998 (05.11.98)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US98/08284 <b>(22) International Filing Date:</b> 24 April 1998 (24.04.98) <b>(30) Priority Data:</b> 08/842,954 25 April 1997 (25.04.97) US <b>(71) Applicant:</b> THE PROCTER & GAMBLE COMPANY [US/US]; One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, OH 45202 (US). <b>(72) Inventors:</b> MIDHA, Sanjeev; Apartment 2D, 9274 Deercross Parkway, Cincinnati, OH 45236 (US). MCDONOUGH, Sean, Patrick; Apartment 8, 1056 Delta Avenue, Cincinnati, OH 45208 (US). <b>(74) Agents:</b> REED, T., David et al.; The Procter & Gamble Company, 5299 Spring Grove Avenue, Cincinnati, OH 45217 (US).		<b>(81) Designated States:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Published</b> <i>With international search report.</i> <i>Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>
<b>(54) Title:</b> LINEAR TOUGHENED SILICONE GRAFTED POLYMERS		
<b>(57) Abstract</b>  A polymer for use in personal care compositions comprising a silicone grafted adhesive polymer, said polymer being characterized by an organic polymeric backbone wherein said backbone comprises (a) at least one monomer wherein when said monomer is polymerized as a homopolymer having a Tg of from about -120 °C to about 25 °C and (b) at least one monomer wherein when said monomer is polymerized as a homopolymer having a Tg of from above about 25 °C to about 250 °C, wherein said silicone grafted adhesive polymer has silicone macromers grafted to said backbone and wherein the number average molecular weight of said silicone macromers is greater than about 1000.		

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	PL	Poland		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
DK	Denmark	LR	Liberia	SG	Singapore		
EE	Estonia						

## LINEAR TOUGHENED SILICONE GRAFTED POLYMERS

### TECHNICAL FIELD

The present invention relates to linear toughened silicone grafted polymers.

### BACKGROUND OF THE INVENTION

Cosmetic compositions such as lotions, creams, emulsions, packs, make-up (e.g., foundations, lipsticks, eye shadows and the like) and hair compositions are used to improve one's outward appearance. Many personal care products use contain various resins, gums, and adhesive polymers. The polymers are used for a variety of purposes including thickening, feel properties, film-forming ability, active deposition, active penetration, hair holding, etc. Consequently there is constantly a search for developing polymers having improved properties for use in personal care product. Many of these compositions require the use of adhesive silicone grafted polymers. For example, the desire to have the hair retain a particular shape is widely held. The most common methodology for accomplishing this is the application of a styling composition to dampened hair, after shampooing and/or conditioning, or to dry, styled hair. These compositions provide temporary setting benefits and they can be removed by water or by shampooing. The materials used in the compositions to provide the setting benefits have generally been resins and have been applied in the form of mousses, gels, lotions or sprays.

Many people desire a high level of style retention, or hold, from a hair spray composition. In typical hair sprays, hold is achieved by the use of resins, such as AMPHOMER<sup>R</sup>, supplied by National Starch and Chemical Company, and GANTREZ<sup>R</sup> SP 225, supplied by GAF. In general, as hair hold for hair spray compositions is increased, the tactile feel of the hair becomes stiffer and hence, less desirable. It is desirable to

provide hair spray products which could provide an improved combination of hair hold and hair feel characteristics.

Recently, it has become known to utilize silicone grafted organic backbone polymers in various personal care compositions including their use as hair setting agents in hairspray compositions and other hair styling compositions, e.g. hair tonics, lotions, rinses, mousses, etc. Silicone grafted polymers can be used to make personal care compositions with improved feel, e.g., in the case of hair sprays, increased softness relative to conventional polymeric hair setting agents.

However, it remains desirable to improve the performance of these silicone grafted polymers. It is an object of this invention to provide such linear toughened silicone graft copolymers which can be used in, for example, personal care compositions.

It is a further object of this invention to provide linear toughened silicone graft copolymers that have improved adhesive and cohesive properties.

These and other benefits as may be apparent from the description below can be obtained by the present invention.

The present compositions can comprise, consist of, or consist essentially of any of the required or optional ingredients and/or limitations described herein.

All percentages and ratios are calculated on a weight basis unless otherwise indicated. All percentages are calculated based upon the total composition unless otherwise indicated.

All ingredient levels are refer to the active level of that ingredient, and are exclusive of solvents, by-products, or other impurities that may be present in commercially available sources, unless otherwise indicated.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to a personal care composition comprising: polymer for use in personal care compositions comprising a

silicone grafted adhesive polymer, said polymer being characterized by an organic polymeric backbone wherein said backbone comprises

- (a) at least one monomer wherein when said monomer is polymerized as a homopolymer having a Tg of from about -120° C to about 25° C and
- (b) at least one monomer wherein when said monomer is polymerized as a homopolymer having a Tg of from above about 25° C to about 250° C

wherein said silicone grafted adhesive polymer has silicone macromers grafted to said backbone and wherein the number average molecular weight of said silicone macromers is greater than about 1000

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The essential components of the present invention are described below. Also included is a nonexclusive description of various optional and preferred components useful in embodiments of the present invention.

##### Silicone Grafted Adhesive Polymer

The present invention relates to a silicone grafted adhesive polymer, said polymer being characterized by an organic polymeric backbone wherein said backbone comprises:

- (a) at least one monomer wherein when said monomer is polymerized as a homopolymer having a Tg of from about -120° C to about 25° C and
- (b) at least one monomer wherein when said monomer is polymerized as a homopolymer having a Tg of from above about 25° C to about 250° C

wherein said silicone grafted adhesive polymer has silicone macromers grafted to said backbone and wherein the number average molecular weight of said silicone macromers is greater than about 1000.

By adhesive polymer what is meant is that when applied as a solution to a surface and dried, the polymer forms a film or a weld. Such a film will



have adhesive and cohesive strength, as is understood by those skilled in the art.

The silicone grafted polymers are characterized by polysiloxane moieties covalently bonded to and pendant from a polymeric carbon-based backbone.

The backbone will preferably be a carbon chain derived from polymerization of ethylenically unsaturated monomers. The backbone comprises (a) at least one monomer wherein when said monomer is polymerized as a homopolymer having a Tg of from about -120° C to about 25° C and (b) at least one monomer wherein when said monomer is polymerized as a homopolymer having a Tg of from above about 25° C to about 250° C. The polysiloxane moieties can be substituted on the polymer or can be made by co-polymerization of polysiloxane-containing polymerizable monomers (e.g. ethylenically unsaturated monomers, ethers, and/or epoxides) with non-polysiloxane-containing polymerizable monomers.

The polysiloxane-grafted polymer should have a weight average molecular weight of at least about 20,000. There is no upper limit for molecular weight except that which limits applicability of the invention for practical reasons, such as processing, aesthetic characteristics, formulateability, etc. In general, the weight average molecular weight will be less than about 10,000,000, more generally less than about 5,000,000, and typically less than about 3,000,000. Preferably, the weight average molecular weight will be between about 50,000 and about 2,000,000, more preferably between about 75,000 and about 1,000,000, most preferably between about 100,000 and about 750,000.

Preferably, the adhesive hereof when dried to form a film have a Tg of at least about -20°C, more preferably at least about -5°C, so that they are not unduly sticky, or "tacky" to the touch. As used herein, the abbreviation "Tg" refers to the glass transition temperature of the backbone of the polymer, if such a transition exists for a given polymer. Preferably, the Tg is

above about -20°C, more preferably above about -5°C. Preferably the adhesive polymer of the present invention has a Tg below about 60°C, more preferably below about 50°C and most preferably below about 40°C.

The silicone grafted polymers for the compositions of the present invention comprise "silicone-containing" (or "polysiloxane-containing") monomers, which form the silicone macromer pendant from the backbone, and non-silicone-containing monomers, which form the organic backbone of the polymer.

When used in a composition, such as a personal care composition for application to the hair or skin, the non-polysiloxane portion should permit the polymer to deposit on the intended surface, such as hair or skin.

The polysiloxane macromer should have a weight average molecular weight of at least about 1000, preferably from about 1,000 to about 50,000, more preferably from about 5,000 to about 50,000, most preferably about 8,000 to about 25,000. Organic backbones contemplated include those that are derived from polymerizable, ethylenically unsaturated monomers, including vinyl monomers, and other condensation monomers (e.g., those that polymerize to form polyamides and polyesters), ring-opening monomers (e.g., ethyl oxazoline and caprolactone), etc.

The preferred silicone grafted polymers are comprised of monomer units derived from: at least one free radically polymerizable ethylenically unsaturated monomer or monomers and at least one free radically polymerizable polysiloxane-containing ethylenically unsaturated monomer or monomers.

#### Vinyl Monomer Units

The silicone copolymers of the present invention comprise from about 50% to about 98%, preferably from about 60% to about 95%, and more preferably from about 70% to about 90% by weight of the vinyl monomer units.

The vinyl monomer unit is selected from copolymerizable monomers, preferably ethylenically unsaturated monomers. The vinyl monomers are

selected to meet the requirements of the copolymer. By "copolymerizable", as used herein, is meant that the vinyl monomer can be reacted with or polymerized with the polysiloxane macromonomers in a polymerization reaction using one or more conventional synthetic techniques, such as ionic, emulsion, dispersion, Ziegler-Natta, free radical, group transfer or step growth polymerization. In the present invention, monomers and macromonomers that are copolymerizable using conventional free radical initiated techniques are preferred. The term "ethylenically unsaturated" is used herein to mean a material that contains at least one polymerizable carbon-carbon double bond, which can be mono-, di-, tri- or tetra-substituted.

The monomer units can be derived from hydrophilic monomers (typically polar monomers), or mixtures of such hydrophilic monomers with hydrophobic monomers (typically low polarity monomers), provided that the solubility characteristics of the overall copolymer is achieved. As used herein, "hydrophilic monomers" means monomers which form homopolymers which are substantially water soluble; "hydrophobic monomers" means monomers which form substantially water insoluble homopolymers.

Nonlimiting classes of monomers useful herein include monomers selected from the group consisting of unsaturated alcohols, unsaturated monocarboxylic acids, unsaturated dicarboxylic acids, unsaturated anhydrides, alcohol esters of unsaturated monocarboxylic acids, alcohol esters of unsaturated dicarboxylic acids, alcohol esters of unsaturated anhydrides, alkoxylated esters of unsaturated monocarboxylic acids, alkoxylated esters of unsaturated dicarboxylic acids, alkoxylated esters of unsaturated anhydrides, aminoalkyl esters of unsaturated monocarboxylic acids, aminoalkyl esters of unsaturated dicarboxylic acids, aminoalkyl esters of unsaturated anhydrides, amides of unsaturated monocarboxylic acids, amides of unsaturated dicarboxylic acids, amides of unsaturated anhydrides, salts of unsaturated monocarboxylic acids, salts of unsaturated

dicarboxylic acids, salts of unsaturated anhydrides, unsaturated hydrocarbons, unsaturated heterocycles, and mixtures thereof.

Representative examples of such monomers include acrylic acid, methacrylic acid, N,N-dimethylacrylamide, dimethylaminoethyl methacrylate, quaternized dimethylaminoethyl methacrylate, methacrylamide, N-t-butyl acrylamide, maleic acid, maleic anhydride and its half esters, crotonic acid, itaconic acid, acrylamide, acrylate alcohols, hydroxyethyl methacrylate, diallyldimethyl ammonium chloride, vinyl pyrrolidone, vinyl ethers (such as methyl vinyl ether), maleimides, vinyl pyridine, vinyl imidazole, other polar vinyl heterocyclics, styrene sulfonate, allyl alcohol, vinyl alcohol (such as that produced by the hydrolysis of vinyl acetate after polymerization), vinyl caprolactam, methacrylic acid esters of C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alcohols, such as methanol, ethanol, methoxy ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-methyl-1-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-methyl-1-butanol, 1-methyl-1-butanol, 3-methyl-1-butanol, 1-methyl-1-pentanol, 2-methyl-1-pentanol, 3-methyl-1-pentanol, t-butanol(2-methyl-2-propanol), cyclohexanol, neodecanol, 2-ethyl-1-butanol, 3-heptanol, benzyl alcohol, 2-octanol, 6-methyl-1-heptanol, 2-ethyl-1-hexanol, 3,5-dimethyl-1-hexanol, 3,5,5-trimethyl-1-hexanol, 1-decanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, 1-octa decanol, and the like, the alcohols having from about 1-18 carbon atoms with the number of carbon atoms preferably being from about 1-12; dicyclopentenyl acrylate; 4-biphenyl acrylate; pentachlorophenyl acrylate; 3,5-dimethyladamantyl acrylate; 3,5-dimethyladamentyl methacrylate; 4-methoxycarbonylphenyl methacrylate; trimethylsilyl methacrylate; styrene; alkyl substituted styrenes including alpha-methylstyrene and t-butylstyrene; vinyl esters, including vinyl acetate, vinyl neononanoate, vinyl pivalate and vinyl propionate; vinyl chloride; vinylidene chloride; vinyl toluene; alkyl vinyl ethers, including isobutyl vinyl ether and s-butyl vinyl ether; butadiene; cyclohexadiene; bicycloheptadiene; 2,3-dicarboxylmethyl-1,6-hexadiene; ethylene; propylene; indene; norbornylene;  $\beta$ -pinene;  $\alpha$ -pinene; salts of acids and amines listed above, and combinations thereof. The quaternized

monomers can be quaternized either before or after the copolymerization with other monomers of the graft copolymer.

Preferred monomers include acrylic acid, methacrylic acid, N,N-dimethyl acrylamide, dimethylaminoethyl methacrylate, quaternized dimethylaminoethyl methacrylate, vinyl pyrrolidone, acrylic or methacrylic acid esters of C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alcohols, styrene, alpha-methylstyrene, t-butylstyrene, vinyl acetate, vinyl propionate, 2-methoxyethyl acrylate, 2-ethoxyethyl acrylate, n-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, t-butyl acrylate, t-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, methyl methacrylate, salts of any acids and amines listed above, and mixtures thereof.

From the above descriptions, esters of acrylic and methacrylic acid that form low T<sub>g</sub> homopolymers include, for example, 3-methoxybutyl acrylate, 2-methoxyethyl acrylate, 2-phenoxyethyl ester, 2-hydroxyethyl ester, 4-hydroxybutyl acrylate, 2-ethoxyethoxyethyl acrylate, 2-ethoxyethyl acrylate, n-butyl acrylate, dodecyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylbutyl acrylate, ethyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-hexyl acrylate, isobutyl acrylate, iso-decyl acrylate, iso-propyl acrylate, 3-methylbutyl acrylate, 2-methylpentyl acrylate, nonyl acrylate, octyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, n-pentyl methacrylate; Acrylamide monomers including N-dodecylacrylamide, N-octadecylacrylamide; Vinyl monomers including sec-butyl vinyl ether, butyl vinyl ether, vinyl propionate, vinyl butyrate, decylvinyl ether, methyl vinyl ether and styrene monomers including 4-decylstyrene. Other monomers that form low T<sub>g</sub> homopolymers include isobutylene, 1-butene, 5-methyl-1-hexene, olefinic monomers that could be hydrogenated post polymerization (after formation of copolymers), for example, isoprene, 1,2-butadiene, 1,4-butadiene.

Preferred monomers which form low T<sub>g</sub> homopolymers include 3-methoxybutyl acrylate, 2-methoxyethyl acrylate, n-butyl acrylate, dodecyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylbutyl acrylate, n-ethyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-hexyl acrylate, iso-butyl acrylate, iso-decyl acrylate, iso-

propyl acrylate, 3-methylbutyl acrylate, 2-methylpentyl acrylate, nonyl acrylate, octyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, n-pentyl methacrylate, N-octadecylacrylamide.

Most Preferred monomers which form low Tg homopolymers include 2-methoxyethyl acrylate, n-butyl acrylate, ethyl acrylate. These low Tg monomers preferably have Tg of from about -70°C to about 25°C, more preferably from about -60°C to about 0°C and most preferably from about -60°C to about -20°C.

From the above descriptions, acrylic and methacrylic acids that form high Tg homopolymers include, for example, sec-butyl methacrylate, t-butyl acrylate, methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, 2-t-butylaminoethyl methacrylate, dimethyl aminoethyl methacrylate, quaternized dimethyl aminoethyl methacrylate, 4-biphenyl acrylate, pentachlorophenyl acrylate, 3,5-dimethyladamantyl acrylate, 3,5-dimethyladamentyl methacrylate, isobornyl acrylate, trimethylsilyl methacrylate, trimethylsilyl acrylate (silyl esters could be hydrolysed to form acrylic or methacrylic acids), acrylic acid, methacrylic acid, salts of acrylic and methacrylic acids; Acrylamide & methacrylamide monomers including N-butylacrylamide, acrylamide, N-isopropylacrylamide, N-t-butylmethacrylamide; Vinyl monomers including: 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, vinyl acetate, vinyl chloride, N-vinylcaprolactam, N-vinyl pyrrolidone, cyclohexyl vinyl ether, vinyl alcohol, vinyl imidazole; Styrene monomers including: styrene, 4-t-butylstyrene, 2-methoxystyrene, 4-acetylstyrene, styrene sulfonate. Other monomers that form high Tg homopolymers include: diallyldimethylammonium chloride, maleimides, crotonic acid, itaconic acid, maleic anhydrides, allyl alcohol,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, tert-butyl styrene,  $\alpha$ -methyl styrene, indene, norbornene, norbornylene.

Preferred monomers which form high Tg homopolymers include: t-butyl methacrylate, t-butyl acrylate, methyl methacrylate, dimethyl aminoethyl methacrylate, isopropyl methacrylate, trimethylsilyl methacrylate, trimethylsilyl acrylate, acrylic acid, methacrylic acid, salts of acrylic and

methacrylic acids, tert-butyl styrene,  $\alpha$ -methyl styrene, 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, N-isopropylacrylamide, N-t-butylmethacrylamide.

Most Preferred monomers which form high Tg homopolymers include: t-butyl methacrylate, t-butyl acrylate, methyl methacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, salts of acrylic and methacrylic acids, tert-butyl styrene. These high Tg monomers preferably have Tg of from about 25° C to about 250° C, more preferably from about 30° C to about 200° C, even more preferably from about 35° C to about 150° C, and most preferably from about 40° C to about 130° C.

#### Polysiloxane Macromonomer Units

The copolymers of the present invention comprise from about 2% to about 50%, preferably from about 5% to about 40%, and more preferably from about 10% to about 30%, by weight of the copolymer of polysiloxane macromonomer units.

The polysiloxane macromonomer units are copolymerizable with the vinyl monomers, said macromonomers preferably having a vinyl moiety. Either a single type of macromonomer unit or combinations of two or more macromonomer units can be utilized herein. The macromonomers are selected to meet the requirements of the copolymer. By "copolymerizable", as used herein, is meant that the macromonomers can be reacted with or polymerized with the vinyl monomers in a polymerization reaction using one or more conventional synthetic techniques, as described above.

The polysiloxane macromonomers that are useful herein contain a polymeric portion and a copolymerizable moiety which is preferably an ethylenically unsaturated moiety. Typically, the preferred macromonomers are those that are endcapped with the vinyl moiety. By "endcapped" as used herein is meant that the vinyl moiety is at or near a terminal position of the macromonomer.

The macromonomers can be synthesized utilizing a variety of standard synthetic procedures familiar to the polymer chemist of ordinary skill in the art. Furthermore, these macromonomers can be synthesized starting from



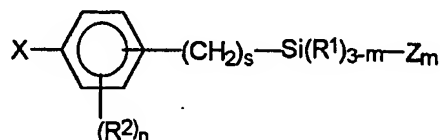
commercially available polymers. Typically, the weight average molecular weight of the macromonomer is from about 1000 to about 50,000.

Polysiloxane macromonomers are exemplified by the general formula:

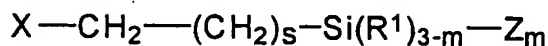


wherein X is a vinyl group copolymerizable with the vinyl monomer units; Y is a divalent linking group; each R is independently selected from the group consisting of hydrogen, hydroxyl, C1-C6 alkyl, C1-C6 alkoxy, C2-C6 alkylamino, phenyl, C1-C6 alkyl or alkoxy-substituted phenyl; Z is a monovalent siloxane polymeric moiety having a number average molecular weight of at least about 1000, is essentially unreactive under copolymerization conditions, and is pendant from the vinyl polymeric backbone described above; n is 0 or 1; and m is an integer from 1 to 3. The polysiloxane macromonomer has a weight average molecular weight from about 1000 to about 50,000, preferably from about 5,000 to about 30,000, more preferably from about 8,000 to about 25,000.

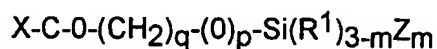
Preferably, the polysiloxane macromonomer has a formula selected from the following formulas:



or



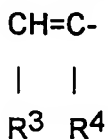
or



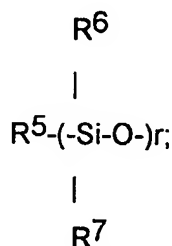
In these structures s is an integer from 0 to 6; preferably 0, 1, or 2; more preferably 0 or 1; m is an integer from 1 to 3, preferably 1; p is 0 or 1; q is an integer from 2 to 6; each R<sup>1</sup> is independently selected from the group consisting of hydrogen, hydroxyl, C1-C6 alkyl, C1-C6 alkoxy, C2-C6

alkylamino, phenyl, C1-C6 alkyl or alkoxy-substituted phenyl, preferably C1-C6 alkyl, or C1-C6 alkyl or alkoxy-substituted phenyl, more preferably C1-C6 alkyl, even more preferably methyl,  $R^2$  is selected from the group consisting of C1-C6 alkyl or C1-C6 alkyl substituted phenyl, preferably methyl.

n is an integer from 0 to 4, preferably 0 or 1, more preferably 0; X is



wherein  $R^3$  is hydrogen or -COOH, preferably  $R^3$  is hydrogen;  $R^4$  is hydrogen, methyl or -CH<sub>2</sub>COOH, preferably  $R^4$  is methyl; Z is



wherein  $R^5$ ,  $R^6$ , and  $R^7$ , are independently selected from hydrogen, hydroxyl, C1-C6 alkyl, C1-C6 alkoxy, C2-C6 alkylamino, phenyl, C1-C6 alkyl or alkoxy-substituted phenyl, hydrogen or hydroxyl, preferably  $R^5$ ,  $R^6$ , and  $R^7$  are C1-C6 alkyls; more preferably methyl; and r is an integer of from about 14 to about 700, preferably about 60 to about 400, and more preferably about 100 to about 350.

Exemplary silicone grafted polymers for use in the present invention include the following, where the composition is given as weight part of monomer used in the synthesis:

- (i) poly(t-butyl acrylate-co-n-butyl acrylate-co-acrylic acid-co-methacrylic acid)-graft-poly(dimethylsiloxane)  
MWt of copolymer: 210,000

Composition: t-butyl acrylate (36%), n-butyl acrylate (27%),  
acrylic acid (12%), methacrylic acid (10%),  
poly(dimethylsiloxane) (15%)  
MWt of poly(dimethylsiloxane): 10,000

- (ii) poly(t-butyl acrylate-co-ethyl acrylate-co-acrylic acid)-graft-  
poly(dimethylsiloxane)

MWt of copolymer: 100,000

Composition: t-butyl acrylate (34%), ethyl acrylate (35%),  
acrylic acid (21%), poly(dimethylsiloxane) (10%)

MWt of poly(dimethylsiloxane): 5,000

- (iii) poly(t-butyl acrylate-co-n-butyl acrylate-co-acrylic acid)-graft-  
poly(dimethylsiloxane)

MWt of copolymer: 150,000

Composition: t-butyl acrylate (47.25%), n-butyl acrylate  
(22.75%), acrylic acid (20%), poly(dimethylsiloxane) (10%)

MWt of poly(dimethylsiloxane): 10,000

- (iv) poly(t-butyl acrylate-co-2-methoxyethyl acrylate-co-methacrylic  
acid)-graft-poly(dimethylsiloxane)

MWt of copolymer: 100,000

Composition: t-butyl acrylate (27%), 2-methoxyethyl acrylate  
(43%), methacrylic acid (20%), poly(dimethylsiloxane) (10%)

MWt of poly(dimethylsiloxane): 15,000

- (v) poly(t-butyl acrylate-co-isobornyl acrylate-co-2-methoxyethyl  
acrylate-co-acrylic acid)-graft-poly(dimethylsiloxane)

MWt of copolymer: 95,000

Composition: t-butyl acrylate (33%), isobornyl acrylate (17%),  
2-methoxyethyl acrylate (20%), acrylic acid (20%),  
poly(dimethylsiloxane) (10%)  
MWt of poly(dimethylsiloxane): 10,000

- (vi) poly(t-butyl acrylate-co-lauryl methacrylate-co-acrylic acid)-  
graft-poly(dimethylsiloxane)

MWt of copolymer: 125,000

Composition: t-butyl acrylate (60%), lauryl methacrylate (10%),  
acrylic acid (20%), poly(dimethylsiloxane) (10%)

MWt of poly(dimethylsiloxane): 15,000

The Tg's for monomer units above can be found in The Polymer Handbook, third edition, (John Wiley & Sons, New York, 1989) and the backbone Tg can be calculated using the method illustrated in Fundamental Principles of Polymeric Materials, second edition (John Wiley & Sons, New York, 1993). Representative Tg's for monomers in the exemplary silicone grafted polymers described above are as follows: The Tg of t-butyl acrylate is 44.85°C; the Tg of n-butyl acrylate is -54.15°C; the Tg of acrylic acid is 105.85°C; the Tg of methacrylic acid is 227.85°C; the Tg of ethyl acrylate is -24.15°C; the Tg of lauryl methacrylate is -65.15°C; and the Tg of 2-methoxyethyl acrylate is -50.15°C.

The silicone grafted polymers can be synthesized by free radical polymerization of the polysiloxane-containing monomers with the non-polysiloxane-containing monomers. The synthetic procedures are in general the same as those described for the adhesive copolymer. The silicone macromer is added in to the reactor along with the "A" and "B" monomers, and the reaction proceeds as for the adhesive copolymer examples. Compared to the adhesive copolymer, it may be necessary to choose different solvents for the polymerization reaction, as apparent to one skilled in the art, to keep the monomers and polymers in solution throughout the polymerization.

Without being limited by theory, it is believed that in forming the above-described silicone grafted polymers, there is some polymer which does not incorporate the silicone graft; such polymers have a relatively low weight average molecular weight e.g., below 20,000.

#### Optional Components

The compositions of the present invention can be formulated into personal care compositions, or any other composition in which an adhesive may be useful such as adhesive tapes, glues and the like.

Personal care compositions comprise from about 0.1% to about 99.9%, preferably from about 0.5% to about 99.0% and most preferably from about 1.0% to about 99.9% of a suitable personal care carrier. Suitable carriers are fully described in U.S. Patent 5,061,481 issued October 29, 1991 to Suzuki et al., incorporated by reference herein. For example, skin care carriers typically comprise oil-in-water emulsions.

Hair spray compositions typically comprise a polar solvent phase as a liquid vehicle for the silicone grafted polymer. The polar solvent phases comprise one or more polar solvents that are present in the hair care compositions at a level of from about 80% to about 99%, preferably from about 85% to about 98%, more preferably from about 90% to about 95% of the total composition.

If formulated as shampoos and rinse compositions, such compositions typically comprise a volatile, nonpolar, branched chain hydrocarbon and is safe for topical application to the skin and hair. The branched chain hydrocarbon solvent hereof is present at a level of from about 0.1% to about 15%, preferably from about 0.5% to about 10%, more preferably from about 2% to about 8%, by weight of the composition. Also useful are low boiling point silicone oils.

The branched chain hydrocarbon solvent is characterized by a boiling point of at least about 105°C, preferably at least about 110°C, more preferably at least about 125°C, most preferably at least about 150°C. The boiling point is also generally about 260°C or less, preferably about 200°C

or less. The hydrocarbon chosen should also be safe for topical application to the hair and skin.

The branched chain hydrocarbon solvents are selected from the group consisting of C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> branched chain hydrocarbons, and mixtures thereof, preferably C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub> branched chain hydrocarbons, more preferably C<sub>12</sub> branched chain hydrocarbons. Saturated hydrocarbons are preferred, although it is not necessarily intended to exclude unsaturated hydrocarbons.

Examples of suitable nonpolar solvents include isoparaffins of the above chain sizes. Isoparaffins are commercially available from Exxon Chemical Co. Examples include Isopar<sup>TM</sup> G (C<sub>10</sub>-C<sub>11</sub> isoparaffins), Isopar<sup>TM</sup> H and K (C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub> isoparaffins), and Isopar<sup>TM</sup> L (C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub> isoparaffins). The most preferred nonpolar solvent are C<sub>12</sub> branched chain hydrocarbons, especially isododecane. Isododecane is commercially available from Preperse, Inc. (South Plainfield, NJ, USA) as Permethyl<sup>TM</sup> 99A.

#### Plasticizer

The compositions hereof can optionally contain a plasticizer for the silicone grafted polymer. Any plasticizer suitable for use in hair care products or for topical application to the hair or skin can be used. A wide variety of plasticizers are known in the art. These include acetyl triethylcitrate, triethylcitrate, glycerin, diisobutyl adipate, butyl stearate, and propylene glycol. Plasticizers are typically used at levels of from about 0.01% to about 10%, by weight of the composition, preferably from about 0.05% to about 3%, more preferably from about 0.05% to about 1%.

#### Adhesive Polymer

The polymers of the present invention can be combined with an additional adhesive polymer to form adhesive compositions. The compositions hereof will generally comprise from about 0.1% to about 15%, preferably from 0.5% to about 8%, more preferably from about 1% to about 8%, by weight of the composition, of the adhesive polymer. It is not

intended to exclude the use of higher or lower levels of the polymers, as long as an effective amount is used to provide adhesive or film-forming properties to the composition and the composition can be formulated and effectively applied for its intended purpose. By adhesive polymer what is meant is that when applied as a solution to a surface and dried, the polymer forms a film. Such a film will have adhesive and cohesive strength, as is understood by those skilled in the art.

The polymeric backbone is chosen such that it is compatible with the silicone adhesive styling polymer. By "compatible" is meant is that, when placed in a suitable solvent, the polymers form a stable solution, i. e., the polymers do not compete for solubility and therefore, cause no phase separation and when the solution is dried a uniform film is formed, with no macrophase separation of the two polymers. A suitable solvent is a solvent which substantially completely dissolves the non-silicone and silicone grafted polymers at the levels described herein. The polymer blend forms a relatively clear hairspray system (% transmittance at 450 nm is generally greater than 80%). It is recognized that certain plasticizers can form cloudy films as well as incorrect neutralization levels. Therefore, this would fall outside this definition of compatibility. The compatibility can be tested by dissolving the adhesive polymer and the silicone grafted hair styling resin in a mutual solvent, and then evaporating the solvent to form a film. Incompatible polymers will form a cloudy film with poor mechanical properties, due to the large scale phase separation of the two polymers. Alternatively, after drying the polymer solution to a film, compatibility can be evaluated by measuring the Tg. Compatible polymers will have a single Tg, while incompatible polymers will exhibit two Tg's. Although compatibility can occur between two polymers of completely different structures, it is preferred that compatibility be obtained by making the composition of the non-silicone backbone of the silicone grafted polymer similar to or identical to the composition of the adhesive polymer.

The adhesive polymer should have a weight average molecular weight of at least about 20,000, preferably greater than about 25,000, more preferably greater than about 30,000, most preferably greater than about 35,000. There is no upper limit for molecular weight except that which limits applicability of the invention for practical reasons, such as processing, aesthetic characteristics, formulateability, etc. In general, the weight average molecular weight will be less than about 10,000,000, more generally less than about 5,000,000, and typically less than about 2,000,000. Preferably, the weight average molecular weight will be between about 20,000 and about 2,000,000, more preferably between about 30,000 and about 1,000,000, and most preferably between about 40,000 and about 500,000.

Preferably, the adhesive hereof when dried to form a film have a T<sub>g</sub> of at least about -20°C, more preferably at least about 20°C, so that they are not unduly sticky, or "tacky" to the touch. As used herein, the abbreviation "T<sub>g</sub>" refers to the glass transition temperature of the backbone of the polymer. Preferably, the T<sub>g</sub> is above about -20°C, more preferably above about 20°C.

Preferably the weight ratio of the non-silicone polymer to silicone grafted polymer ranges from about 1:10 to about 1:1, preferably from about 1:5 to about 1:1.

Exemplary adhesive polymers for use in the present invention include the following, where the numbers following the structure indicate the weight ratios of monomers as loaded into the polymerization reactor:

- (i) acrylic acid/t-butyl acrylate 25/75
- (ii) dimethylaminoethyl methacrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl-methacrylate 40/40/20
- (iii) t-butylacrylate/acrylic acid 65/35
- (iv) polymer (ii) quaternized by treatment with methyl chloride

The adhesive polymers can be synthesized as described above such as by free radical polymerization of the monomers.



Solubility of the adhesive polymer, as described above, should be determined after neutralization, if any, as well as after addition of other ingredients that may be included in the polar solvent phase, such as surfactants, solubilizers, etc.

The present compositions can contain a wide variety of additional optional ingredients, including among them any of the types of ingredients known in the art for use in hair setting compositions, especially hair spray compositions and hair setting tonics. These ingredients include, but are not limited to, surfactants (including fluorinated surfactants and silicone copolyols), and ionic strength modifiers, propellants, hair conditioning agents (e.g., silicone fluids, fatty esters, fatty alcohols, long chain hydrocarbons, cationic surfactants, etc.).

#### Ionic Strength Modifier System

Optionally, compositions made from the polymers of the present invention can contain an effective amount of a non-surface active ionic strength modifier system for reducing the viscosity of the hair spray composition. When used, the ionic strength modifiers will be present in the present compositions at a level of at least about 0.01%, by weight of the composition. The upper limit is dependent upon the maximum amount of the ionic strength modifiers that can be present in the particular compositions hereof such that the hair setting resin remains solubilized or dispersed. As will be understood by those skilled in the art, as the ionic strength of the composition is increased, the resin will eventually fall out of solution, or otherwise no longer remain solubilized or dispersed in the polar liquid carrier. The upper limit of the ionic strength modifier system level will vary depending upon the particular ionic strength modifiers, liquid vehicle, resin, and other ingredients present in the composition. Thus, for example, the maximum amount of the ionic strength modifiers that can be used will tend to be lower for compositions with liquid vehicles containing less water, compared to compositions with more water. Generally, the compositions will comprise about 4%, by weight, or less of the ionic strength modifiers,

more generally about 2% or less, and typically about 1% or less. Preferably, the compositions hereof will comprise from about 0.01% to about 0.5%, more preferably from about 0.01% to about 0.1%, of the ionic strength modifier system.

The ionic strength modifier system comprises a mixture of monomeric cations and anions. The ions of the ionic strength modifier system hereof are non-surface active, i.e. they do not significantly reduce surface tension. For purposes hereof, non-surface active shall mean the ions, which at a 0.5% aqueous solution concentration, reduce surface tension by no more than 5.0 dynes/cm<sup>2</sup>. Generally, the ions of the ionic strength modifier system hereof will be characterized by having, at maximum, four or less carbon atoms per charge, preferably two or less carbon atoms, in any aliphatic chain or straight or branched chain organic heterochain.

The ionic strength modifier system comprises monomeric ions of the type which are products of acid-base reactions. Thus, basic and acidic ions OH<sup>-</sup> and H<sup>+</sup> do not constitute part of the ionic strength modifier system hereof, although they may be present in the composition. The ions hereof are incorporated into the composition in a form such that they can exist in the composition as free ions, i.e., in dissociated form. It is not necessary that all of the ions added exist in the composition as free ions, but must be at least partially soluble or dissociated in the composition. The ionic strength modifiers can be incorporated into the hair styling compositions, for example, by addition of soluble salts, or by addition of mixtures of acids and bases, or by a combination thereof. It is a necessary aspect of the invention that both anions and cations of the ionic strength modifier system be included in the composition.

Suitable cations for use include, for example, alkali metals, such as lithium, sodium, and potassium, and alkaline-earth metals, such as magnesium, calcium, and strontium. Preferred of the divalent cations is magnesium. Preferred monovalent metal ions are lithium, sodium, and potassium, particularly sodium and potassium. Suitable means of addition

to the compositions hereof include, for example, addition as bases, e.g., hydroxides, sodium hydroxide and potassium hydroxide, and such as salts that are soluble in the liquid carrier, e.g. salts of monomeric anions such as those described below.

Other suitable cations include organic ions, such as quaternary ammonium ions and cationic amines, such as ammonium mono-, di-, and tri-ethanolamines, triethylamine, morpholine, aminomethylpropanol (AMP), aminoethylpropanediol, etc. Ammonium and the amines are preferably provided in the forms of salts, such as hydrochloride salts.

Monomeric anions that can be used include halogen ions, such as chloride, fluoride, bromide, and iodide, particularly chloride, sulfate, ethyl sulfate, methyl sulfate, cyclohexyl sulfamate, thiosulfate, toluene sulfonate, xylene sulfonate, citrate, nitrate, bicarbonate, adipate, succinate, saccharinate, benzoate, lactate, borate, isethionate, tartrate, and other monomeric anions that can exist in dissociated form in the hair styling composition. The anions can be added to the compositions hereof, for example, in the form of acids or salts which are at least partially soluble in the liquid vehicle, e.g., sodium or potassium salts of acetate, citrate, nitrate, chloride, sulfate, etc. Preferably, such salts are entirely soluble in the vehicle.

The use of ionic strength modifiers are especially useful in reduced volatile organic solvent compositions, most especially those utilizing silicone macromer-containing polymers.

#### Personal Care Compositions

The polymers of the present invention can be incorporated into a wide variety of personal care compositions, including shampoos, soaps, lotions, creams, antiperspirants, nail enamels, lipsticks, foundations, mascaras, sunscreens, hair spray compositions, mousses, and hair setting tonics. Compositions that will be flowable, e.g., low viscosity compositions that, preferably, are suitable for spray application as well as higher viscosity compositions are also contemplated.

Personal care carriers are suitable for use in the present invention are described in U.S. Patent 5,306,485 to Robinson et al., issued April 26, 1994, and U.S. Patent 5,002,680 to Schmidt et al., issued March 26, 1991, both of which are incorporated by reference herein. The following Experimentals and Examples further illustrate embodiments within the scope of the present invention. They are given solely for the purposes of illustration and are not to be construed as limitations of the present invention as many variations of the invention are possible without departing from its spirit and scope.

### EXAMPLES

The following examples exemplify silicone grafted polymers of the present invention.

#### Example 1

*Synthesis of Poly(t-butyl acrylate-co-n-butyl acrylate-co-acrylic acid-co-methacrylic acid)-graft-poly(dimethylsiloxane)*

Place 42.75 parts of t-butyl acrylate, 27.25 parts n-butyl acrylate, 10 parts methacrylic acid, 10 parts acrylic acid, and 10 parts polydimethylsiloxane macromonomer in a roundbottom flask. Add sufficient acetone as the reaction solvent to produce a final monomer concentration of 20%. Purge the vessel with argon for approximately one hour. Following the purge, maintain a constant positive pressure on the closed reaction system with argon. Heat the reaction to 58°C. Prepare a 10% solution of azobisisobutyronitrile (0.5% by weight relative to the amount of monomer) in acetone, and add it to the reaction mixture. Maintain heat and stirring for 20 hours. Terminate the reaction by opening the reactor to atmosphere and cooling to room temperature.

The polymer solution is then precipitated in water at one part solution to 15 parts water. The resultant polymer is then redissolved in acetone. This procedure is repeated six times, with the final polymer being placed in a vacuum oven for heated drying. This completes the polymer purification process.

Example 2*Synthesis of Poly(t-butyl acrylate-co-n-butyl acrylate-co-methacrylic acid)-graft-poly(dimethylsiloxane)*

Place 32 parts of t-butyl acrylate, 27 parts n-butyl acrylate, 21 parts methacrylic acid, and 20 parts polydimethylsiloxane macromonomer in a roundbottom flask. Add sufficient acetone as the reaction solvent to produce a final monomer concentration of 20%. Purge the vessel with argon for approximately one hour. Following the purge, maintain a constant positive pressure on the closed reaction system with argon. Heat the reaction to 58°C. Prepare a 10% solution of azobisisobutyronitrile (0.5% by weight relative to the amount of monomer) in acetone, and add it to the reaction mixture. Maintain heat and stirring for 20 hours. Terminate the reaction by opening the reactor to atmosphere and cooling to room temperature.

The polymer solution is then precipitated in water at one part solution to 15 parts water. The resultant polymer is then redissolved in acetone. This procedure is repeated six times, with the final polymer being placed in a vacuum oven for heated drying. This completes the polymer purification process.

## WHAT IS CLAIMED IS:

1. A polymer for use in personal care compositions comprising a silicone grafted adhesive polymer, said polymer being characterized by an organic polymeric backbone wherein said backbone comprises  
(a) at least one monomer wherein when said monomer is polymerized as a homopolymer having a Tg of from about -120° C to about 25° C and  
(b) at least one monomer wherein when said monomer is polymerized as a homopolymer having a Tg of from above about 25° C to about 250° C  
wherein said silicone grafted adhesive polymer has silicone macromers grafted to said backbone and wherein the number average molecular weight of said silicone macromers is greater than about 1000.
2. A polymer according to Claim 1, wherein said monomer of (a) and (b) is independently selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, N,N-dimethylacrylamide, dimethyl aminoethyl methacrylate, quaternized dimethylaminoethyl methacrylate, methacrylamide, N-t-butyl acrylamide, maleic acid, maleic anhydride and its half esters, crotonic acid, itaconic acid, acrylamide, acrylate alcohols, hydroxyethyl methacrylate, diallyldimethyl ammonium chloride, vinyl pyrrolidone, vinyl ethers, maleimides, vinyl pyridine, vinyl imidazole, styrene sulfonate, allyl alcohol, vinyl alcohol, esters of C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alcohols, styrene; polystyrene macromer; vinyl acetate; vinyl chloride; vinylidene chloride; vinyl propionate; alpha-methylstyrene; t-butylstyrene; butadiene; cyclohexadiene; ethylene; propylene; vinyl toluene and salts of acids and amines thereof.

3. A polymer according to Claim 2 wherein the monomer of (a) is selected from the group consisting of 3-methoxybutyl acrylate, 2-methoxyethyl acrylate, 2-phenoxyethyl ester, 2-hydroxyethyl ester, 4-hydroxybutyl acrylate, 2-ethoxyethyl acrylate, n-butyl acrylate, dodecyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylbutyl acrylate, n-ethyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-hexyl acrylate, iso-butyl acrylate, iso-decyl acrylate, iso-propyl acrylate, 3-methylbutyl acrylate, 2-methylpentyl acrylate, nonyl acrylate, octyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, n-pentyl methacrylate, N-dodecylacrylamide, N-octadecylacrylamide, sec-butyl vinyl ether, butyl vinyl ether, vinyl propionate, vinyl butyrate, decylvinyl ether, methyl vinyl ether, 4-decylstyrene, isobutylene, 1-butene, 5-methyl-1-hexene, isoprene, 1,2-butadiene, 1,4-butadiene and mixtures thereof.
4. A polymer according to Claim 3 wherein the monomer of (a) is selected from the group consisting of 3-methoxybutyl acrylate, 2-methoxyethyl acrylate, , n-butyl acrylate, dodecyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylbutyl acrylate, ethyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-hexyl acrylate, iso-butyl acrylate, iso-decyl acrylate, iso-propyl acrylate, 3-methylbutyl acrylate, 2-methylpentyl acrylate, nonyl acrylate, octyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, n-pentyl methacrylate, N-octadecylacrylamide and mixtures thereof.
5. A polymer according to Claim 4 wherein the monomer of (a) is selected from the group consisting of 2-methoxyethyl acrylate, n-butyl acrylate, ethyl acrylate and mixtures thereof.
6. A polymer according to Claim 3 wherein the monomer of (a) has a T<sub>g</sub> of from about -70° C to about 25° C.

7. A polymer according to Claim 6 wherein the monomer of (a) has a Tg of from about -60° C to about 0° C
8. A polymer according to Claim 7 wherein the monomer of (a) has a Tg of from about -60° C to about -20° C.
9. A polymer according to Claim 2 wherein the monomer of (b) is selected from the group consisting of sec-butyl methacrylate, t-butyl acrylate, methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, 2-t-butylaminoethyl methacrylate, dimethyl aminoethyl methacrylate, quaternized dimethyl aminoethyl methacrylate, 4-biphenyl acrylate, pentachlorophenyl acrylate, 3,5-dimethyladamantyl acrylate, 3,5-dimethyladamentyl methacrylate, isobornyl acrylate, trimethylsilyl methacrylate, trimethylsilyl acrylate, acrylic acid, methacrylic acid, salts of acrylic and methacrylic acids, N-butylacrylamide, acrylamide, N-isopropylacrylamide, N-t-butylmethacrylamide, 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, vinyl acetate, vinyl chloride, N-vinylcaprolactam, N-vinyl pyrrolidone, cyclohexyl vinyl ether, vinyl alcohol, vinyl imidazole, styrene, 4-t-butylstyrene, 2-methoxystyrene, 4-acetylstyrene, styrene sulfonate, diallyldimethylammonium chloride, maleimides, crotonic acid, itaconic acid, maleic anhydrides, allyl alcohol,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, tert-butyl styrene,  $\alpha$ -methyl styrene, indene, norbornene, norbornylene and mixtures thereof.
10. A polymer according to Claim 9 wherein the monomer of (b) is selected from the group consisting of t-butyl methacrylate, t-butyl acrylate, methyl methacrylate, dimethyl aminoethyl methacrylate, isopropyl methacrylate, trimethylsilyl methacrylate, trimethylsilyl acrylate, acrylic acid, methacrylic acid, salts of acrylic and methacrylic acids, tert-butyl styrene,  $\alpha$ -methyl styrene, 2-



vinylpyridine, 4-vinylpyridine, N-isopropylacrylamide, N-t-butylmethacrylamide and mixtures thereof.

11. A polymer according to Claim 10 wherein the monomer of (b) is selected from the group consisting of t-butyl methacrylate, t-butyl acrylate, methyl methacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, salts of acrylic and methacrylic acids, tert-butyl styrene.
12. A polymer according to Claim 9 wherein the monomer of (b) has a Tg of from about 30° C to about 200° C.
13. A polymer according to Claim 12 wherein the monomer of (b) has a Tg of from about 35° C to about 150° C.
14. A polymer according to Claim 11 wherein the monomer of (b) has a Tg of from about 40° C to about 130° C.
15. A polymer according to Claim 4 wherein said copolymer is formed from the random copolymerization of the following relative weight percentages of vinyl monomer units and polysiloxane-containing macromonomer units:
  - a. from about 50% to about 98%, by weight of said copolymer, of vinyl monomer units, and
  - b. from about 2% to about 50%, by weight of said copolymer, of polysiloxane-containing macromonomer units, wherein said polysiloxane-containing macromonomer units have a weight average molecular weight from about 1,000 to about 50,000, and correspond to the chemical formula:
$$X(Y)_nSi(R)_{3-m}(Z)_m$$
 wherein:  
X is a vinyl group copolymerizable with said vinyl monomer units;

Y is a divalent linking group;

R is selected from the group consisting of hydrogen, hydroxyl, C1-C6 alkyl, C1-C6 alkoxy, C2-C6 alkylamino, phenyl, C1-C6 alky or alkoxy-substituted phenyl;

Z is a monovalent siloxane polymeric moiety having a number average molecular weight of at least about 1000, is essentially unreactive under copolymerization conditions, and is pendant from said vinyl polymeric backbone after polymerization;

n is 0 or 1; and

m is an integer from 1 to 3.

16. A polymer according to Claim 8 wherein said copolymer is formed from the random copolymerization of the following relative weight percentages of vinyl monomer units and polysiloxane-containing macromonomer units:

- a. from about 50% to about 98%, by weight of said copolymer, of vinyl monomer units, and
- b. from about 2% to about 50%, by weight of said copolymer, of polysiloxane-containing macromonomer units, wherein said polysiloxane-containing macromonomer units have a weight average molecular weight from about 1,000 to about 50,000, and correspond to the chemical formula:

$X(Y)_nSi(R)_{3-m}(Z)_m$  wherein:

X is a vinyl group copolymerizable with said vinyl monomer units;

Y is a divalent linking group;

R is selected from the group consisting of hydrogen, hydroxyl, C1-C6 alkyl, C1-C6 alkoxy, C2-C6 alkylamino, phenyl, C1-C6 alky or alkoxy-substituted phenyl;

Z is a monovalent siloxane polymeric moiety having a number average molecular weight of at least about 1000, is essentially

unreactive under copolymerization conditions, and is pendant from said vinyl polymeric backbone after polymerization;

n is 0 or 1; and

m is an integer from 1 to 3.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/US 98/08284

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F290/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 388 582 A (KOBAYASHI KOSE CO) 26 September 1990 see example 1 ---	1-4,6-16
X	US 4 981 902 A (GARBE JAMES E ET AL) 1 January 1991 see claims 1-11 ---	1-16
X	EP 0 391 273 A (SHIONOGI & CO ;NISSHIN KAGAKU KOGYO KK (JP)) 10 October 1990 see examples ---	1-16
X	EP 0 408 311 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 16 January 1991 see examples 3,4 ---	1-16
X	EP 0 769 290 A (OREAL) 23 April 1997 see page 3, line 10 - page 5, line 16 ---	1-16
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 1998

Date of mailing of the international search report

02/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US 98/08284

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 4 770 968 A (GEORGES MICHAEL K ET AL)</p> <p>13 September 1988</p> <p>see claim 1; examples 6,8,11</p> <p>-----</p>	1-3,6,7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 98/08284

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0388582 A	26-09-1990	JP 2247110 A	02-10-1990
		JP 2741237 B	15-04-1998
		JP 2250812 A	08-10-1990
		JP 2132141 A	21-05-1990
		JP 2700816 B	21-01-1998
		JP 2258709 A	19-10-1990
		JP 2279617 A	15-11-1990
		DE 69014358 D	12-01-1995
		DE 69014358 T	14-06-1995
		US 5061481 A	29-10-1991
		US 5219560 A	15-06-1993
		JP 3008432 A	16-01-1991
US 4981902 A	01-01-1991	US RE34902 E	11-04-1995
		US 4988506 A	29-01-1991
EP 0391273 A	10-10-1990	JP 2262511 A	25-10-1990
		JP 2740541 B	15-04-1998
		DE 69006242 D	10-03-1994
		DE 69006242 T	05-05-1994
		DK 391273 T	28-02-1994
		ES 2062147 T	16-12-1994
		US 5229435 A	20-07-1993
EP 0408311 A	16-01-1991	DE 69028742 D	07-11-1996
		JP 3128909 A	31-05-1991
		US 5480634 A	02-01-1996
		US 5166276 A	24-11-1992
EP 0769290 A	23-04-1997	FR 2739283 A	04-04-1997
		JP 9110632 A	28-04-1997
US 4770968 A	13-09-1988	NONE	